

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности
 Направление подготовки 12.04.04 Биотехнические системы и технологии
 Отделение школы (НОЦ) Отделение электронной инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование биоэлектродов на основе восстановленного оксида графена

УДК 616-073.96-71:621.3.032.262-026.8

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1ДМ8М	Богатова Елена Геннадьевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор ИШФВП	Шеремет Е.С.	PhD		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОЭИ ИШНКБ	Лежнина И.А.	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Маланина В.А.	-к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Федорчук Ю.М.	-д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Биомедицинская инженерия	Аристов А.А.	доцент ОЭИ ИШНКБ		

Томск – 2020 г.

Планируемые результаты обучения

Код	Результат обучения
P1	Ставить и решать задачи комплексного инженерного анализа и синтеза с использованием базовых и специальных знаний, современных аналитических методов и моделей
P2	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное электронное медицинское оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда, выполнять требования по защите окружающей среды
P3	Использовать базовые и специальные знания в области проектного менеджмента для ведения инновационной инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P4	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P5	Эффективно работать индивидуально и в качестве члена команды, проявлять навыки руководства группой исполнителей, состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, с делением ответственности и полномочий при решении комплексных инженерных задач
P6	Способность к активному общению с коллегами в научной, производственной и социально-общественной сферах деятельности, готовностью оформлять, представлять, докладывать и аргументированно защищать результаты выполненной работы
P7	Проявлять способность к самообучению и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности
P8	Осуществлять педагогическую деятельность в области профессиональной подготовки
Профиль Биомедицинская инженерия	
P9	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области разработки новых биотехнических систем медицинского назначения,
P10	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области разработки новых инструментальных методов медицинской диагностики, лечения, мониторинга и прогнозирования состояния здоровья человека, включая поиск необходимой информации, эксперимент, анализ и интерпретацию данных с применением базовых и специальных знаний и современных методов для достижения требуемых результатов.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности
Направление подготовки (специальность) 12.04.04 Биотехнические системы и технологии
Отделение школы (НОЦ) Отделение электронной инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
1ДМ8М	Богатова Елена Геннадьевна

Тема работы:

Исследование биоэлектродов на основе восстановленного оксида графена
Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Разработка и исследование биоэлектродов на основе восстановленного оксида графена для измерения ЭКГ, которые позволят проводить длительные измерения и не требуют использования электролитического геля</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Изучение научной литературы по существующим электродам и по использованию гидрогелей в электронике Исследование физических, химических и механических свойств биоэлектродов Исследование влияния гидрогелей и плазменной обработки на ВОГ Анализ полученных результатов</p>
<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Маланина В.А.
Социальная ответственность	Федорчук Ю.М.
Раздел ВКР на иностранном языке	Лежнина И.А.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Обзор литературы	
Биоэлектроды	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор ИШФВП	Шеремет Евгения Сергеевна	PhD		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1ДМ8М	Богатова Елена Геннадьевна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
1ДМ8М	Богатовой Елене Геннадьевне

Школа	ИШНКБ	Отделение школы (НОЦ)	ОЭИ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Биотехнические системы и технологии

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Расчет стоимости материалов Накладные расходы
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Нормы и нормативы расходования ресурсов отсутствуют
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды составляет 30,2 %, районный коэффициент для Томска равен 1,3.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Планирование работ и их временная оценка
2. Разработка устава научно-технического проекта	Цели и результаты проекта Построена организационная структура проекта
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Разработан план проекта Определен бюджет
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Проведена оценка ресурсной эффективности исследования

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Карты сегментирования рынка
2. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)
3. Матрица SWOT-анализа
4. Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации
5. Заинтересованные стороны проекта
6. Цели и результаты проекта
7. Рабочая группа проекта
8. Календарный план проекта
9. Сырье, материалы, комплектующие изделия
10. Расчет основной заработной платы
11. Заработная плата исполнителей НИР
12. Калькуляция плановой себестоимости НИР
13. Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	07.02.2020
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Маланина В.А.	- к.э.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
--------	-----	---------	------

1ДМ8М	Богатова Елена Геннадьевна		
-------	----------------------------	--	--

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
1ДМ8М	Богатовой Елене Геннадьевне

Школа	ИШНКБ	Отделение (НОЦ)	ОЭИ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Биотехнические системы и технологии

Тема ВКР:

Исследование биоэлектродов на основе восстановленного оксида графена	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объектом разработки и исследования являются биоэлектроды на основе восстановленного оксида графена; Для изготовления электродов используется лазер; Для работы с гидрогелями используется плазменная установка.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства (приводится перечень ГОСТов, СНИПов и др. законодательных документов, использованных в своей работе);
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	К числу вредных факторов на рабочем месте следует отнести, недостаточная освещенность зоны; неподходящий микроклимат; электромагнитное излучение и повышенный шум, наличие УФ и ИК излучения. К числу опасных факторов следует отнести поражение электрическим током, которое может произойти при использовании неисправного оборудования, прикосновения к неизолированным контактам электросети, находящиеся под напряжением, лазерное излучение. Для всех случаев вредных и опасных факторов на рабочем месте указаны допустимые диапазоны существования, в случае превышения этих значений перечислены средства коллективной и индивидуальной защиты; приведены

	классы электроопасности помещений и категории пожароопасности помещения. Схема эвакуации. Расчет освещения рабочего помещения, рисунок (с размерами) размещения светильников на потолке.
3. Экологическая безопасность:	Анализ воздействия исследования и разработки на окружающую среду. Наличие промышленных отходов (бумага-черновики, люминесцентные лампы, оргтехника-картриджи), организационные методы их утилизации.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Анализ безопасности при чрезвычайных ситуациях двух вариантов: 1) природная- сильные морозы зимой; 2) техногенная – несанкционированное проникновение посторонних на рабочее место. Приведены мероприятия по обеспечению устойчивой работы производства

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Федорчук Ю.М.	- д.т.н.		15.02.2020

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1ДМ8М	Богатова Елена Геннадьевна		15.02.2020

Реферат

Выпускная квалификационная работа: 112 с., 22 рис., 19 табл., 85 источников.

Ключевые слова: восстановленный оксид графена, биоэлектроника, электрод, лазерное восстановление, гидрогель.

Объектом исследования являются физические, химические и механические свойства восстановленного оксида графена (ВОГ).

Цель работы — разработка и исследование биоэлектродов на основе восстановленного оксида графена, исследование свойств композита на основе гидрогеля и (В)ОГа.

В процессе исследования были созданы биоэлектроды на основе ВОГ, которые имеют отличные физико-химические свойства, водостойкие и не требующие электролитического геля для проведения измерений. Данные биоэлектроды были протестированы на стабильность, исследованы на человеке, была снята ЭКГ и результаты были сравнены со стандартными электродами из Ag/AgCl. Для создания гибкой электроники были исследованы гидрогели и проверено влияние гидрогелей на ВОГ.

В результате исследования были разработаны и исследованы биоэлектроды на основе ВОГ, которые показали отличные результаты, а также исследованы свойства композита ВОГ с гидрогелем.

Область применения: медицинская техника.

Экономическая значимость работы: созданы новые биоэлектроды, способные измерять ЭКГ в течение длительного времени без использования геля. Способ создания достаточно прост и экономичен.

В будущем планируется внедрение биоэлектродов в производство и продолжение работ по созданию антенн на основе ВОГ и гидрогеля.

Оглавление

Введение	11
1 Обзор литературы	13
1.1 Биоэлектроды	13
1.2 Углеродные материалы и оксид графена	19
1.3 Гидрогели	22
2 Объект и методы исследования	31
2.1 Нанесение оксида графена и его восстановление	31
2.2 Подготовка поверхности ВОГ для носимых датчиков	31
2.3 Сборка носимых датчиков	32
2.4 Стабильность в буферных растворах	32
2.5 Электрические характеристики ОГ биоэлектродов	34
2.6 Характеристика электродов	35
2.6.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния	35
2.6.2 ИК-спектроскопия	35
2.6.3 Сканирующая электронная микроскопия	35
2.6.4 Оптическая микроскопия	35
2.6.5 Атомно-силовая микроскопия	36
2.6.6 Испытание на добровольце	36
2.7 Формирование соединения ВОГ и гидрогеля	37
2.7.1 Нанесение ОГ на подложку и восстановление в печи	37
2.7.2 Соединение восстановленного оксида графена с гидрогелем при помощи плазмы	37
2.7.3 Снятие соединения ВОГ + гидрогель с подложки,	38
2.7.4 Краевой угол смачивания	38

3 Результаты проведенного исследования	39
3.1 Восстановление ОГ	39
3.2 Стабильность биоэлектродов	40
3.3 Модификация структуры	44
3.4 Тестирование на коже	46
3.5 Восстановление оксида графена в печи	48
3.6 Влияние плазмы на восстановленный оксид графена и оксид графена	50
3.7 Качество соединения ВОГ + гидрогель и ОГ + гидрогель	52
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	59
4.1 Предпроектный анализ	59
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	59
4.1.2 SWOT-анализ	63
4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации	64
4.2 Инициация проекта	66
4.2.1 Цели и результаты проекта	66
4.2.2 Организационная структура проекта	67
4.3 Бюджет научного исследования	70
4.3.1 Сырье, материалы, специальное оборудование, покупные изделия	70
4.3.2 Основная заработная плата	71
4.3.3 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала	72
4.3.4 Отчисления на социальные нужды	73
4.3.5 Накладные расходы	73
4.3.6 Оценка сравнительной эффективности исследования	74
Вывод по разделу 4	76

5 Социальная ответственность	78
5.1 Производственная безопасность	79
5.2 Анализ выявленных вредных и опасных факторов:	80
5.2.1 Вредные факторы:	80
5.2.2 Опасные факторы:	92
5.3 Пожарная безопасность	98
5.4 Экологическая безопасность	101
5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях (ЧС)	102
5.6 Перечень нормативно-технической документации, использованной в разделе «СО»	104
Заключение	105
Список публикаций студента	107
Список используемых источников	108
Приложение II	116

Введение

В последнее время биоэлектроды широко применяются в медицине. Они используются в диагностике, терапии, определении процента жировой ткани. В большинстве из этих случаев необходимо только кратковременное использование электрода. Наиболее распространенными электродами являются биоэлектроды Ag/AgCl, однако они имеют ограниченный срок службы, так как их обезвоживание генерирует шум и другие артефакты. Поэтому Ag/AgCl плохо подходит для дальнейшего развития биосовместимой электроники. Также недостатком данных электродов является необходимость использования геля, который уменьшает влияние кожи на импеданс, делая её сухой слой ионопроводящим. Носимые электронные датчики и устройства требуют длительного использования в условиях, когда гели не подходят.

Альтернативой являются сухие электроды, которые позволяют проводить измерения без подготовки кожи и использования геля. Они имеют следующие преимущества: меньшее сопротивление и лучшая стабильность. Углеродные материалы широко используются в качестве биоэлектродов благодаря их отличным химическим и физическим свойствам, а также простой обработке и относительной дешевизне.

Электроды на углеродной основе способны выдерживать суровые химические условия, обладают высокой прочностью, имеют хорошее сопротивление, электропроводность, теплопроводность. Эти уникальные свойства делают углеродные электроды пригодными для химических и биологических применений.

Мы впервые предлагаем использовать восстановленный оксид графена в качестве нового углеродного биоэлектродного материала. Он имеет низкую стоимость и позволяет создавать гибкие электроды, обеспечивая их лучшее прилегание к коже. Оксид графена обеспечивает повышенную плотность функциональных групп, что облегчает иммобилизацию ферментов и высокий контроль над свойствами поверхности. Главное внимание направлено на

долгосрочную механическую и химическую стабильность. В связи с этим предлагается одноэтапное изготовление поверхности композитного электрода, проявляющего долговременную стабильность при различных рН и на коже пациента.

Создание соединения восстановленного оксида графена с гидрогелем позволит получить гибкий носимый биоэлектрод, который позволит проводить измерения как на коже, так и внутри человека. Гидрогель будет выполнять роль подложки для электрода, что увеличит его механическую стабильность.

Исследование проводилось научной группой ТПУ TERS-Team при консультативной поддержке НИИ Кардиологии в Томске, исследование влияния плазмы и гидрогелей проводилось в Институте плазмы и технологии им. Лейбница в г. Грайфсвальд, Германия.

Предмет исследования: разработка и исследование биоэлектродов на основе восстановленного оксида графена и создание соединения ВОГ с гидрогелем.

Объектом исследования являются биоэлектроды на основе восстановленного оксида графена.

Проведенное исследование позволит внедрить новые биоэлектроды на основе ВОГ, которые позволят снимать ЭКГ в течение длительного времени. В дальнейшем планируется продолжение исследования и введение электродов в эксплуатацию.

1 Обзор литературы

1.1 Биоэлектроды

Быстрое развитие медицинских технологий в прошлом способствовало значительным улучшениям в лечении пациентов. Частично из-за технического прогресса, за последние 20 лет ожидаемая продолжительность жизни изменилась с 72 до 80 лет и продолжает увеличиваться. В то же время, расходы на здравоохранение возросли из-за нового более дорогостоящего лечения. Задача инженеров совместно с врачами состоит в том, чтобы разработать новые или усовершенствовать старые методы профилактического лечения и снизить затраты на контрольно-измерительные приборы, а также на их использование и обслуживание. В частности, микросистемные технологии предлагают множество способов создания миниатюрных и инновационных медицинских систем, превосходящих стандартные технологии с точки зрения материальных затрат и надежности. Кроме того, миниатюризация таких систем может значительно повысить комфорт пациента [1].

Сердечно-сосудистые заболевания являются основной причиной смерти населения в возрасте от 44 до 64 лет и второй наиболее частой причиной смерти людей в возрасте от 24 до 44 лет. Например, в Германии около 300 000 человек ежегодно страдают от сердечных приступов. Ранняя постановка диагноза и предупреждение пациента позволят провести соответствующее лечение и профилактические действия, которые позволят предотвратить серьезные и неожиданные осложнения. Существенно снизить число сердечных приступов возможно при помощи длительного мониторинга людей, попавших в группу риска. Длительная регистрация ЭКГ является стандартной процедурой в современной кардиологической медицине, но в основном из-за ограниченной производительности электродов доступных в настоящее время систем, мониторинг ограничивается всего несколькими днями, даже если более длительное время записи представляет клинический интерес [2].

Электронные импульсы в нервной системе определяют основные составляющие нашей повседневной жизни, начиная от рутинного управления мышцами и заканчивая сложными мыслительными процессами, такими как память и мышление. Большинство существующих и разрабатываемых биоэлектронных устройств представляют собой различные формы электродов, взаимодействующих с биологическими тканями [3,4].

Биоэлектроды повсеместно глубоко внедряются в медицину. Они широко используются, например, в диагностике (электрокардиография (ЭКГ), электроэнцефалография (ЭЭГ) и кожная проводимость), терапии (кардиостимуляция, дефибриляция и неинвазивная инъекция ионофорезом) и определении качества тела. Биоэлектроды также являются важным компонентом в химических датчиках, включая pH-метры.

Электроды, доступные в широком диапазоне форм и размеров имеют преимущество, так как они способствуют разработкам в современной электронике [4-6]. На основе этих электродов недавно появились многочисленные носимые и имплантируемые электронные устройства для записи и переноса различных биоэлектронных сигналов в частях тела, таких как кожа [7, 8], мозг [9], спинной мозг [10], и сердце [11]. В частности, различные носимые эпидермальные биоэлектронные устройства были коммерциализированы и регулярно используются для различных клинических целей [12]. Миниатюрные имплантируемые устройства привели к прорывам в лечении неврологических расстройств, например, зонды для глубокой стимуляции мозга при болезни Паркинсона [13], эссенциальных треморах [14] и нейронных интерфейсов для роботизированных протезов.

Конструкция электрода не так проста и понятна, как может показаться, и все конструкции электрода имеют различное качество передачи сигнала. Поэтому чтобы правильно диагностировать заболевание сердца пациента, необходимо, чтобы измеренный биосигнал был четким, неискаженным (т.е. не содержал артефактов и иметь минимальные шумы). Для этого недостаточно подобрать электрод с максимальной проводимостью металлической пластины.

К сожалению, мониторинг биоэлектродов, если они подобраны неправильно, порождает значительные проблемы, которые делают анализ биосигнала трудным, если не невозможным. Точно так же, стимулирующие электроды должны обеспечивать терапевтическое воздействие без причинения вреда пациенту. Поэтому в первую очередь важно, чтобы электрод максимально достоверно считывал информацию и не оказывал вред организму человека.

Носителями заряда внутри тела пациента являются ионы, а в электронном устройстве - электроны. Механизм переноса заряда между имеет место на границе электрод-кожа и имеет большое значение при проектировании оптимального электрода. Как поверхность раздела электрод-электролит, так и кожа под электродом создают потенциалы и сопротивления, которые могут исказить измеряемый биосигнал или негативно повлиять на электротерапевтическую процедуру [15].

Электрокардиография (ЭКГ) является одним из наиболее часто используемых методов в современной клинике и биомедицинских приложениях, который регистрирует электрическую активность сердца с течением времени и дает важную диагностическую информацию [16]. Электрокардиограмма отражает электрическую активность сердца, которая является важным физиологическим параметром как для клинической диагностики, так и для мониторинга состояния здоровья. Чтобы обнаружить слабый сигнал ЭКГ неинвазивно, электрод обычно прикрепляется к коже конечностей и груди для лучшего измерения.

Существуют различные электроды ЭКГ на основе различных материалов и имеющие разные формы, например, плоские металлические электроды, всасывающие электроды и одноразовые кнопочные электроды и т. д. Однако эти обычные электроды могут сталкиваться с такими проблемами, как недостаточная эффективность соединения с кожей, неудобство контакта, сложность изготовления и высокая стоимость. Плоские металлические электроды представляют собой жесткие пластины, которые зажимают конечности, а всасывающие электроды представляют собой небольшие

вакуумированные чашки, которые плотно прилипают к коже. Оба вида электродов обычно используются на аппаратах ЭКГ в клиниках и больницах. Обычно они недостаточно хорошо сцепляются с кожей и имеют высокий уровень шума, который необходимо преодолеть с помощью электролитического геля. Также эти электроды могут вызывать дискомфорт и даже причинять вред организму человека из-за их механически жесткой фиксации. Одноразовые кнопочные электроды в основном используются в портативных устройствах для мониторинга ЭКГ с электролитическим гелем для улучшения проводимости и сделаны они на основе Ag/AgCl для достижения лучшей производительности [17]. Однако структура кнопочных электродов довольно сложна, включая электролитический гель, диск Ag/AgCl, стальной колпачок кнопки, клейкая лента, герметизирующие пластиковые и бумажные крышки, что делает их более дорогими, особенно если учесть, что серебро является благородным металлом. Также липкая часть иногда может вырывать волосы, вызывая боль и даже воспаление в волосяной луковице.

Стандартные коммерческие биопотенциальные электроды для измерения биоэлектрического сигнала изготовлены из Ag / AgCl (влажные электроды), для них обычно используется электролитический гель для формирования проводящей границы раздела между кожей и электродом. Однако такие устройства имеют некоторые недостатки: необходимость подготовки кожи перед процедурой, использование геля и невозможность длительного мониторинга [18].

Длительное воздействие серебросодержащих продуктов может привести к локализованной местной аргирии (синее окрашивание кожи из-за накопления сульфидов серебра) [19], а адгезивный слой, прикрепляющий электрод к коже, может вызвать аллергические реакции [20].

Гель может также вызвать аллергическую реакцию, вызвать рост бактерий и вызвать раздражение кожи. Кожа под слоем клея может потеть, что приводит к деградации поверхности, что ухудшает обнаружение сигнала и запись результатов [18]. Носимые электронные датчики и устройства требуют

длительного использования, для которого гели не подходят. Эти недостатки мешают классическим электродам Ag/AgCl в эксплуатации для дальнейшего развития биосовместимой носимой электроники [21].

Что касается электродных материалов, то металл, кремний/диоксид кремния, полимер и стекло считаются хорошими материалами подложки для изготовления сухого биоэлектрода. В частности, металлические материалы обладают хорошими механическими и физическими свойствами, превосходной стабильностью изготовления и показывают, что они хорошо подходят для массового производства электродов.

До настоящего времени исследователи уделяли больше внимания сравнению различных электродов и оценке их эффективности. Однако в предыдущих публикациях сообщалось об ограниченном количестве исследовательских работ по разработке и изготовлению новых сухих биоэлектродов [18, 22, 23]. Одна из групп разработала разновидность составных электродов с большим выходным электродом и небольшим внутренним электродом, чтобы уменьшить падение напряжения путем минимизации контактного сопротивления электрода-оболочки [24]. Эти разработанные электроды и способы их изготовления внесли определенный вклад в улучшение характеристик электродов, но все же имеют недостатки, такие как высокая стоимость и низкая эффективность.

В одном из исследований [16] впервые был описан метод нанесения жидкометаллических чернил на основе Ga для изготовления ЭКГ-электродов. Такой материал обладает уникальными достоинствами как в совместимости с жидкой фазой, так и в высокой электропроводности, которая обеспечивает гибкие способы создания электрических цепей на поверхности кожи и предполагает замену обычных жестких печатных плат. В этой работе выполнены первые эксперименты, продемонстрировавшие измерение ЭКГ на основе жидкого металла, напечатанного на поверхности тела. И крепление электронной схемы на коже также успешно подтвердила совместимость данного электрода. Являясь естественным проводником, жидкометаллические

чернила обладают уникальными многогранными свойствами, такими как электропроводность, смачиваемость, пригодность для печати и безопасность.

В одной из статей [18] описывается количественное сравнение трех типов биоэлектродов (влажный, сухой и изолирующий) на основе экспериментов, включающих измерение сопротивления электродов, статических помех и артефактов движения, вызванных различными причинами. Отличие изолирующего электрода заключается в том, что он передает биоэлектрический потенциал от биологического объекта через диэлектрик. Данные записывались одновременно и в одной физической среде для всех типов электродов. Результаты показывают, что во многих ситуациях производительность сухих и изолирующих электродов выгодно отличается от влажных электродов. Влияние нестационарных электрических полей на сухие и изолирующие электроды сравнивали с влажными. Было отмечено, что помехи, на сухих и изолирующих электродах, были на 40 дБ и 34 дБ меньше, чем помехи на влажных. Аналогично, влияние артефакта движения на сухие и изолирующие электроды сравнивали с влажными. Уровни артефактов для сухих и изолирующих электродов были значительно выше, чем для влажных в начале проведенных испытаний. К концу экспериментов уровни артефактов для сухого и изолирующего типов были ниже, чем для влажных электродов, в среднем на 8,2 дБ и 6,8 дБ соответственно. Из данного исследования можно отметить, что сухие электроды имеют огромное количество преимуществ перед влажными.

Очевидно преимущество сухих биоэлектродов перед влажными. По сравнению с влажными биоэлектродами, сухие позволяют проводить измерения без необходимости использования геля или специальной предварительной обработки кожи. Это имеет преимущества для меньших изменений импеданса, меньшего уровня шума, и лучшей стабильности [18, 25]. Существуют различные сухие биоэлектроды, например, Ag:TiN, где нитрид титана является биосовместимой и электропроводящей керамикой с отличной химической стабильностью и механическими свойствами [26]; сухие серебряные биоэлектроды, такие как электропроводящая пена, покрытая слоем серебра; и

гибкие напечатанные электроды из серебряных чернил [27]. Другой альтернативой электродам Ag/AgCl являются новые микроструктурные сухие биоэлектроды на основе проводящего жидкого силиконового каучука и емкостные биоэлектроды, изготовленные на силиконе с термически выращенным диоксидом кремния в качестве диэлектрического слоя. Эти электроды имеют значительно меньшее контактное сопротивление, что обеспечивает высокое качество записи биопотенциалов [2, 18, 25, 28]. Однако ограничением сухих электродов является неомический контактный интерфейс, что делает их работающими в качестве конденсатора при контакте с кожей. Кроме того, сухие электроды требуют специальных мер для удаления поляризации постоянного тока. Хотя они очень стабильны в течение пары часов, после некоторого времени начинают проявляться поляризационные эффекты, и поверхность раздела электрод/кожа становится очень чувствительной почти ко всем возможным помехам.

1.2 Углеродные материалы и оксид графена

Биоэлектронные устройства состоят из двух основных компонентов: биомолекул с особыми функциональными возможностями и интегральных схем, которые связаны с биоматериалами с помощью электродов. Свойства границы раздела кожа/электрод определяют качество биоэлектронного устройства. Следовательно, условия поверхности, структура и состав твердых электродов должны соответствовать требованиям устройства.

В случае разработки биоэлектроники важно реализовать быструю передачу заряда с малыми потерями. Другие применения электродов, такие как химические датчики, требуют долговременной стабильности и химической инертности в отношении агрессивных сред.

Потенциальными материалами для изготовления электродов являются благородные металлы, такие как никель, золото и платина, а также две модификации углерода - графит и стеклоуглерод, которые широко

используются в химическом анализе [29, 30]. Большинство материалов электродов демонстрируют экстремальные перенапряжения. Поэтому обычные металлические электроды не могут быть использованы. Электрохимические исследования ферментативных молекул показали, что углерод подходит в качестве материала электрода [31].

Кроме того, углеродные материалы широко используются в качестве биоэлектродов благодаря своим химическим и физическим свойствам [32]. Материалы на основе углерода легко обрабатываются, недороги, выпускаются в различных формах (порошки, композиты, волокна и др.), имеют высокую прочность, хорошее механическое сопротивление и высокую электро- и теплопроводность. Они обладают относительно пассивной электрохимией, способностью контролировать пористость в зависимости от способа активации, а также имеют электрокаталитически активные участки для активации различных окислительно-восстановительных реакций. Эти изменяемые физико-химические свойства контролируются в зависимости от метода синтеза. Также возможно контролировать процесс обновления поверхностного электрода для предотвращения пассивации. Кроме того, углеродные материалы могут иметь высокую площадь поверхности [33]. Эти уникальные свойства делают углеродные электроды пригодными для химических и биологических применений [33-37]. Однако ограничением этих материалов является то, что объемные углеродные электроды являются хрупкими, лишенными гибкости для биологических применений. Недавно был разработан ряд биоэлектродов на основе углерода.

Например, этанол на основе графеновых листов модифицированных электродов [38], графен на основе ферментативных биоэлектродов [38, 39]. Все эти электроды показывают превосходную химическую стабильность и воспроизводимость данных. Еще одним ключевым преимуществом углеродных материалов являются уникальные свойства их аллотропных форм, таких как графен [38-40]. По сравнению с другими типами наноматериалов, такими как углеродные нанотрубки и металлические наночастицы, графен обеспечивает

гораздо более высокую площадь поверхности и более высокую электрокаталитическую активность [38].

Тонкопленочные алмазоподобные углеродные (DLC) электроды были изготовлены методом радиочастотного магнетронного распыления на подложках из кремния, оксида кремния и платины. Исследована зависимость физических и электрохимических свойств от параметров процесса, таких как температура, давление и мощность. Свойства разработанных электродов были сопоставлены со свойствами обычных стеклоуглеродных электродов. Была продемонстрирована применимость электродов DLC для электрохимических исследований и биоэлектронных приложений.

Одним из углеродных наноматериалов является графен, который образован слоем атомов углерода, толщиной в один атом. Существует несколько способов получения графена, начиная от механического отслаивания графита с помощью клейкой ленты [41]. Однако для крупномасштабной обработки, графен не подходит, особенно для технологий обработки растворов, так как графен агрегируется в водных растворах из-за своей гидрофобной природы. Помимо отсутствия водорастворимости, интеграция графена сопряжена с высокими затратами. Таким образом, оксид графена (ОГ) появился в качестве диспергируемого в воде и недорогого графенового наноматериала, который может быть возвращен в графитовую форму химическим, термическим или фотонным восстановлением [42]. Этот процесс восстановления превращает диэлектрик в электропроводящий графеноподобный материал, известный как восстановленный оксид графена (ВОГ) с высоким потенциалом в электронике и сенсорных применениях [43, 44]. Однако, термическое и химическое восстановление имеет ограничения, такие как высокий уровень токсичности, риск взрывов, а также высокие затраты энергии и времени.

Фотонное восстановление лазерным излучением не имеет этих проблем, а также предлагает широкомасштабные возможности изготовления. Это исследование, впервые проведенное группой Канера, показало огромный потенциал в качестве ключевой технологии для гибкой электроники [45-46].

Удивительно, но, несмотря на эти многообещающие сообщения о применении ВОГ, лазерно-восстановленный ОГ в качестве биоэлектрода еще не был представлен. Восстановленный оксид графена демонстрирует очень хорошую биосовместимость, низкую стоимость обработки и отличную химическую и механическую стабильность, которые важны не только для долгосрочного использования, но и для реализации прочных гибких электродов [47]. Кроме того, ВОГ обеспечивает повышенную плотность функциональных групп, по сравнению с графеном, что облегчает иммобилизацию биомолекул и высокий контроль над поверхностными свойствами.

1.3 Гидрогели

Имплантированные электроды обычно изготавливаются из инертных или благородных материалов, которые не вступают в реакцию с окружающими тканями. К сожалению, как следствие, они имеют тенденцию порождать большие сопротивления интерфейса и нестабильные потенциалы. Имплантированные электроды контроля биосигнала, в частности, требуют стабильных потенциалов и низких сопротивлений интерфейса, чтобы минимизировать искажения биосигнала и проблемы артефактов. Внешние электроды для контроля биосигнала могут, как правило, использовать высокоэффективные неорганические материалы, такие как Ag/AgCl, не опасаясь проблем биосовместимости [48].

Однако они должны решать дополнительную и очень важную проблему кожи с ее значительным сопротивлением и нестабильным потенциалом. Наряду с желаемым биосигналом, усиливается разность между двумя контактными потенциалами. Если бы контактные потенциалы были идентичны (что крайне маловероятно), они бы компенсировали друг друга за счет использования дифференциального усилителя. Если бы разница между потенциалами была очень большой (несколько сотен мВ), усилитель не смог бы справиться и был бы насыщен. Если разница между потенциалами контакта мала и стабильна, то

эта разница будет усиливаться вместе с биосигналом, и биосигнал будет отображаться смещенным вверх или вниз на экране осциллографа, что, как правило, не является серьезной проблемой, поскольку дополнительное смещение напряжения может быть легко удалено.

Однако существенной проблемой является то, что контактные потенциалы колеблются со временем. Следовательно, и базовая линия биосигнала больше не является постоянной, что приводит к проблеме, называемой дрейфом базовой линии, что затрудняет анализ некоторых ключевых особенностей биосигнала. Фильтрация дрейфа часто не подходит для решения проблемы, поскольку фильтрация часто также удаляет ключевые компоненты биосигнала.

Большая разница между контактными сопротивлениями может вызвать ослабление сигнала, фильтрацию, искажения и помехи в мониторинге биосигнала. Если контактные сопротивления значительны по сравнению с входным сопротивлением усилителя, они могут вызвать ослабление сигнала в результате эффекта делителя напряжения. Затухание сигнала не является большой проблемой, в конце концов, усилитель будет использоваться для усиления сигнала примерно в 1000 раз (в случае ЭКГ). Однако возникает значительная проблема, поскольку контактное сопротивление изменяется с частотой. Зависимость контактного сопротивления от частоты является следствием наличия параллельных емкостей на границе раздела электрод-электролит или на коже под электродом. На очень высоких частотах контактные сопротивления очень малы, и поэтому затухания высокочастотных частей биосигнала не происходит. На низких частотах контактные сопротивления могут быть очень большими, и, следовательно, может существовать значительное затухание низкочастотных компонентов биосигнала. Общий сигнал не только ослабляется, но и искажается, а его низкочастотные составляющие выборочно уменьшаются. Действующая измерительная система действует как фильтр верхних частот, и сигнал дифференцируется.

Хотя сопротивление и потенциал интерфейса, как правило, менее критичны для имплантированных стимулирующих электродов, многие такие электроды (например, имплантированные электроды стимуляции) используются для мониторинга биосигналов, а также для доставки необходимых стимулирующих импульсов. Даже в случае стимулирующего электрода требуется низкое сопротивление интерфейса, чтобы минимизировать потери энергии и продлить срок службы источника питания. Таким образом, используются различные методы, чтобы эффективно уменьшить большие сопротивления интерфейса благородных или инертных материалов, используемых для их биосовместимости.

Несмотря на значительные достижения последних нескольких десятилетий, внутренние различия между биологическими тканями и искусственной электроникой предполагают огромные проблемы в выборе материалов и производства биоэлектроники следующего поколения. Например, человеческое тело состоит из широкого спектра мягких и водосодержащих тканей и органов. Напротив, почти все коммерчески доступные электроды включают в себя жесткие и сухие электронные компоненты, такие как кремний и металлы [49-51].

Центральная и периферийная нервная система непрерывно генерируют и принимают электрические и биохимические сигналы через сложные сети нейронных клеток. Постоянно развивающаяся микроокружающая среда из-за диффузионного и конвективного обмена подвижных ионных и биохимических частиц в богатых водой тканях подчеркивает различия между биологическими и электронными системами.

Гидрогели, сшитые полимерные системы, пропитанные водой, широко изучались в тканевой инженерии и биомедицине из-за их сходства с биологическими тканями [52]. Мягкая и гибкая природа гидрогелей позволяет минимизировать механическое воздействие на биологические ткани, а высокое содержание воды в гидрогелях обеспечивает влажную и богатую ионами физиологическую среду. Кроме того, удивительная гибкость в исследовании их

электрических, механических и биологических свойств делает гидрогели уникальным связующим материалом с биологическими материалами. Благодаря этим исключительным преимуществам, гидрогели в последнее время все больше привлекают внимание в биоэлектронике, что является большим шагом в развитии бесшовных систем между электроникой и биологическими материями.

Объем биоэлектронных устройств и применений, использующих гидрогели для достижения улучшенного взаимодействия с человеческим телом, стремительно увеличивается. Простая комбинация добавления гидрогелей к существующим устройствам часто приводит к неидеальной производительности и к затруднениям в этапе разработки. Будущие инновации в биоэлектронике гидрогелей требуют использования уникальных преимуществ гидрогелей, основанных на фундаментальном понимании взаимодействия ткани с электродами, чтобы рационально направлять исследование различных свойств и параметров конструкции. Прогресс в биоэлектронике гидрогелей развиваются рука об руку с прорывами в разработке материалов, принося пользу друг другу.

В отличие от других сухих электродных материалов, гидрогели, обогащенные водой и ионами, могут предложить нетрадиционные, но улучшенные характеристики стимуляции/записи благодаря комплексному использованию электронной и ионной активности [53]. Хотя гидрогели состоят из широкого спектра химических материалов, гидрогели в биоэлектронике находят четыре основных варианта осуществления: гидрогелевые покрытия и капсулирования, ионопроводящие гидрогели, проводящие нанокомпозитные гидрогели и проводящие полимерные гидрогели.

Гидрогелевые покрытия и капсулирования

Самый простой способ внедрения гидрогелей в биоэлектронику — это нанесение покрытия и герметизация существующих биоэлектронных устройств с помощью гидрогелей. Несмотря на простоту воплощения, последние достижения в области покрытий и капсулирования гидрогеля демонстрируют многообещающий путь для смягчения неблагоприятных биомеханических

взаимодействий между существующими электродами и биологическими тканями.

Гидрогелевые покрытия нашли повсеместное применение в коммерчески доступных электродах для эпидермальной стимуляции и записи сигналов. Межфазное сопротивление границы кожи-электрод значительно зависит от различных факторов, включая конформный контакт с кожей и степень гидратации эпидермиса. Обезвоженный эпидермис действует как барьер для ионных токов и увеличивает межфазное сопротивление [54]. Мягкие, адгезивные и влажные гидрогелевые покрытия обладают особой пригодностью для обеспечения конформного контакта и водонаполненного эпидермиса, и, следовательно, хорошо пригодны для различных форм электродов ЭЭГ, ЭМГ, ЭКГ и TENS. Более поздние достижения в области эпидермальных биоэлектронных устройств также извлекают выгоду из гидрогелевых покрытий в качестве уникального соединения с кожей, включая долговременные конформные датчики ЭМГ [55], электронные оболочки [56-57], и гибкие носимые устройства [58].

В более инвазивных применениях гидрогелевые покрытия с соответствующими механическими свойствами могут улучшить биосовместимость нейронных имплантатов, ослабляя нейровоспалительные реакции. Мягкие поли(этиленгликоль) [59] и поли(виниловый спирт) [60] гидрогелевые покрытия, нанесенные на более жесткие имплантаты (например, стекла, кремний и PDMS) эффективно снижают степень глиального рубцевания и потери нервных клеток, минимизируя напряжения индуцированного поля во время микродвижений мозга. Наряду с механическими свойствами подобных тканей, способность гидрогелей обеспечивать биофункциональные границы раздела дополнительно способствует использованию гидрогелевых покрытий и капсулирований. Молекулы нейронной адгезии, включенные в гидрогелевые покрытия, могут значительно снизить степень астроглиоза и потерю нейрональных тел вокруг нейронных имплантатов [61]. Факт наполнения водой гидрогелей также позволяет контролировать доставку биофункциональных

веществ. Гидрогелевые покрытия и инкапсуляции предназначены для доставки противовоспалительных лекарственных средств в окружающие нервные ткани, которые существенно облегчают нейровоспалительные реакции в случае имплантаций в организм на длительное время.

В дополнение к улучшенной биосовместимости, гидрогелевые покрытия и инкапсуляции используются для обеспечения лучшего прикрепления и интеграции между имплантированными электродами и окружающими тканями [62-63]. Покрытия и инкапсуляции могут служить тканевыми каркасами, которые способствуют адгезии, пролиферации и росту тканей, обеспечивая биоинтегрированные интерфейсы между имплантированными устройствами и тканями [64]. В сочетании с улучшенной биосовместимостью такие биомеханические интерфейсы с помощью гидрогелевых покрытий и оболочек могут значительно улучшить характеристики для биоэлектронных применений, придавая долговременную стабильность межфазного сопротивления [65].

Ионопроводящие гидрогели

В отличие от обычных сухих инженерных материалов, высокое содержание воды и нано- или микропористая архитектура гидрогелей допускают ионную проводимость растворенными подвижными ионными компонентами (например, солевыми ионами), подобными электролитическим тканевым средам [66]. Однако гидрогели являются упругими твердыми веществами, чьи механические свойства определяются структурой из сшитых полимерных сеток, отличая их от жидкофазных электролитов [67]. Это уникальное сочетание ионной проводимости и мягкоупругой природы вместе с другими полезными свойствами, такими как оптическая прозрачность, превращает ионно-проводящие гидрогели в перспективный материал для различных биоэлектронных применений [68]. Полученные ионопроводящие гидрогели могут проявлять высокую растяжимость (в 410 раз больше исходной длины) [69].

Хотя эти ионопроводящие гидрогели обладают хорошими электрическими и механическими свойствами, они в основном использовались

в неинвазивных биоэлектронных применениях, таких как носимые устройства [70] и эпидермальные электроды [71].

Гидрогели способны обмениваться растворенными веществами, такими как ионы, с окружающими тканевыми средами посредством диффузии. Следовательно, высокие ионные концентрации в ионно-проводящих гидрогелях могут потенциально вызывать проблемы биосовместимости, а также нестабильные биоэлектронные характеристики в инвазивных биоэлектронных применениях (например, в имплантируемых устройствах). Недавно был разработан другой тип ионно-проводящих гидрогелей с улучшенной стабильностью в физиологических средах, основанный на разделении фаз между гидрогелями полиэтиленгликоля и водными солевыми растворами [72].

Проводящие нанокompозитные гидрогели

Гидрогели могут пропускать ионные токи через растворенные ионы в воде, но обычно действуют в качестве электронных изоляторов (то есть, не поддерживают поток электронов). Следовательно, электрические свойства гидрогелей в физиологически соответствующих условиях в основном аналогичны свойствам тканевых сред и значительно уступают обычным электронным проводникам (например, металлам) [73]. Следовательно, наличие гидрогелей на границах раздела ткань-электрод может потенциально ставить под угрозу электрические характеристики, несмотря на расширенные биомеханические взаимодействия. Из-за этого ограничения гидрогелевые покрытия и инкапсуляции обычно служат биомеханическими усилителями, в то время как биоэлектронная стимуляция и запись сигналов по-прежнему основаны на обычных электродах.

Одним из возможных путей улучшения электрических свойств гидрогелей является включение электронной проводимости поверх их ионной проводимости. Гидрогели представляют собой нано- или микропористые трехмерные полимерные сети, пропитанные водой, и такая внутренняя пористая архитектура предоставляет достаточно места для формирования композитов с широким спектром материалов. В последние годы несколько типов электронно-

проводящих наноматериалов, включая металлические наночастицы и нанопроволоки, углеродные нанотрубки и графен, были объединены с матрицей гидрогеля для получения электронной проводимости [74-76]. Путем интеграции этих проводящих наноматериалов в матрицу гидрогеля, полученные гидрогелевые композиты могут обладать как ионной, так и электронной проводимостью, сохраняя при этом уникальные биомеханические преимущества гидрогелей.

Проводящие полимерные гидрогели

Композитное образование между гидрогелями и проводящими наноматериалами обеспечивает простое и эффективное направление для введения электронной проводимости, однако имеет несколько ограничений. В некоторых наноматериалах, таких как углеродные нанотрубки было обнаружено, что они потенциально цитотоксичны из-за их неблагоприятных механических взаимодействий с клеточной мембраной [77].

Проводящие полимеры имеют несколько уникальных преимуществ для гидрогелевой биоэлектроники. В отличие от металлических или углеродных наноматериалов, собственная электронная проводимость на уровне цепи полимера обеспечивает исключительную гибкость и совместимость при использовании с другими полимерными системами, такими как гидрогели. Органическая и полимерная природа проводящих полимеров обеспечивает быстрый доступ к богатым и хорошо развитым наборам инструментов для химической модификации. Некоторые проводящие полимеры гигроскопичны или набухают в воде и часто принимают форму гидрогеля во влажной среде. Высокое содержание воды в объемных проводящих полимерах может обеспечить мягкость, а также высокую ионную проводимость наряду с присущей им электронной проводимостью [78-79].

Благодаря уникальному сочетанию благоприятных химических, механических и электрических свойств проводящие полимерные гидрогели уже нашли широкое применение в ряде применений, таких как нейронные имплантаты, имплантируемые датчики, протезы и контролируемая доставка

лекарств [80-85]. Проводящие полимеры могут принимать широкий спектр форм, включая полимеризуемые ароматические мономеры, длинноцепочечные полимеры, и выбор подходящих форм сильно влияет на развитие проводящих полимерных гидрогелей. Проводящие полимерные гидрогели чаще всего получают путем образования композитов на молекулярном уровне или взаимопроникающих сетей между проводящими полимерами и непроводящими матрицами гидрогеля. В последнее время были разработаны гидрогели из чистого проводящего полимера (то есть гидрогели, полученные только с проводящими полимерами без непроводящих матриц из гидрогеля) для дальнейшего улучшения электрических свойств.

Основываясь на проведенном анализе преимуществ материалов и методов разработки, становится явной целесообразность разработки и проведения исследований биоэлектродов на основе восстановленного оксида графена и создание антенн путем соединения проводящей части ВОГ и гидрогеля. Данная работа позволит разработать сухие электроды способные для длительного мониторинга ЭКГ, а гидрогель поможет создать гибкую матрицу для удобного закрепления на коже или имплантации внутрь живого организма.

2 Объект и методы исследования

2.1 Нанесение оксида графена и его восстановление

Оксид графена представляет собой дисперсию 4 мг/мл, который был приобретен у Graphenea. В качестве подложки использовался полиэтилентерефталат (ПЭТ) размером 30*30 мм² и толщиной 1 мм. Оксид графена объемом 1 мкл был нанесен на ПЭТ при помощи пипетки и затем высушен на нагревательной плите при температуре 40 градусов до полного высыхания. Для восстановления оксида графена использовался настольный гравёр с длиной волны 405 нм и мощностью 1 Вт. В ходе исследования был подобран идеальный режим восстановления, при использовании которого образцы имеют максимально высокую проводимость, но в то же время не сгорают. Выбранный режим восстановления имеет время воздействия 1 мс и размер шага 72 мкм, обработка проводилась зигзагообразно.

2.2 Подготовка поверхности ВОГ для носимых датчиков

Для создания нательных носимых биоэлектродов были вырезаны четыре куска ПЭТ размером ~25x25 мм. В центре каждого куска пластика были сделаны отверстия при помощи паяльника: пластик нагревался и плавился. После этого поверхность пластика зачищалась, для удаления расплавленного пластика за пределами отверстий. Для заполнения этих отверстий использовался клей на углеродной основе.

С одной стороны, на пластик был нанесен раствор оксида графена (200мкл). Общая площадь нанесения раствора точно не контролируется, но она находится в диапазоне 350-500 мм². Далее кусочки пластика высушиваются до полного высыхания раствора оксида графена, для используем нагревательную плитку (~40°C). Затем ОГ был восстановлен при помощи лазера в форме круга диаметром 250 пикселей (18 мм).

2.3 Сборка носимых датчиков

Для полноценного вида электродов от них был отрезан лишний пластик, при помощи лазерной системы CO2 Trotec был вырезан круг диаметром 18 мм с восстановленным оксидом графена (ВОГ). Затем был приготовлен гелевый раствор на кремниевой основе с добавлением дисперсионного графита для хорошего контакта кожи пациента с поверхностью биоэлектрода.

2.4 Стабильность в буферных растворах

Для исследования выживаемости электродов в разных средах были использованы растворы с различными водородными показателями (pH). Использовались растворы с кислым, нейтральным и щелочным водородными показателями.

Так как биоэлектроды проводят измерения находясь на коже человека, то становится важным их стабильность и точность показаний. В будущем планируется использовать электроды для длительного ношения на теле, а кожа человека выделяет пот, который имеет водородный показатель (pH) в пределах 3,8-5,6. Внутри организма человека водородный показатель также колеблется, а так как биоэлектроды могут быть также использованы для проведения измерений внутри организма, то необходима проверка их выживаемости.

Были приготовлены растворы с водородными показателями 4,8, 8 и 9,18, а также соляной раствор NaCl 0,9%. Растворы с pH 4,8 и 8 являются фосфатными, они были приготовлены при смешивании раствора гидрофосфатного натрия (Na_2HPO_4) и раствора дигидрофосфатат натрия (KH_2PO_4) в разных пропорциях. Раствор с pH 9,18 был приготовлен при помощи растворения ампулы стандарт-титра в дистиллированной воде. Получили растворы с кислой, нейтральной и щелочной средой. Раствор NaCl был приготовлен при смешивании 0,9 г соли NaCl с 99,1 мл деионизированной воды.

Электроды находились в растворе NaCl 2 недели, а в растворах с разными pH 24 часа, затем было проведено сравнение данных и зафиксировано контактное сопротивление.

Измерение стабильности электродов проводились на электроэнцефалографе-анализаторе «Энцефалан-131-03» (модификация 08) (рис. 1), который позволяет регистрировать распределение разности потенциалов во времени и контактное сопротивление между парами электродов. Эта установка использовалась в качестве устройства измерения биопотенциала с отличными электрическими параметрами: высокой чувствительностью, низким уровнем шума и встроенной схемой для постоянного измерения контактного сопротивления. Для проведения эксперимента использовалось 4 электрода, потому что таким должно быть их минимальное количество для проведения эксперимента. Для измерения электрических характеристик проводящий контакт был создан путем приклеивания медного провода к структуре ВОГ с использованием проводящей серебряной пасты. Электроды подсоединялись при помощи проводов к каналам A1, A2, F4 и N и опускались в растворы на 24 часа, при этом избегая контакта провода с раствором.

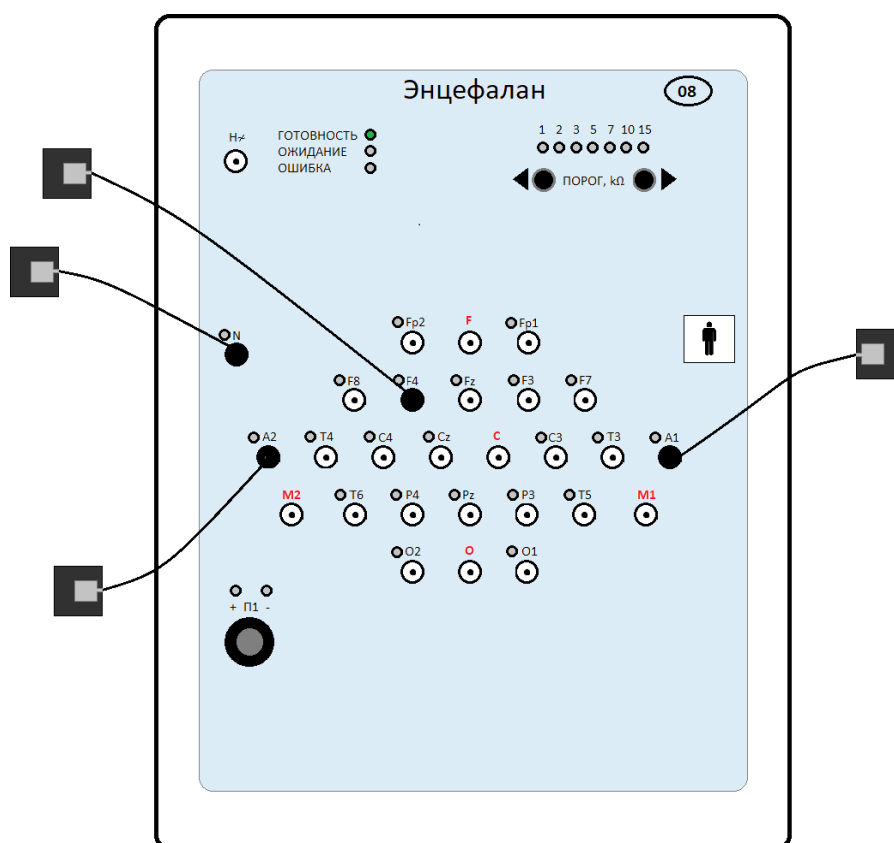


Рисунок 1 – Схема электроэнцефалографа-анализатора «Энцефалан-131-03»

2.5 Электрические характеристики ОГ биоэлектродов

Контактное сопротивление электродов измерялось четырехэлектродным методом. Система сбора данных E-502 (производства компании L-Card, www.lcard.ru) была подключена к электродной ячейке и компьютеру. Переменный ток возбуждения с амплитудой 100 мкА и частотой 10 Гц подавался на два токовых электрода, в то время как другая пара электродов регистрировала напряжение. Высокоточный 16-разрядный цифро-аналоговый преобразователь генерировал ток возбуждения, напряжение измерялось аналого-цифровым преобразователем с разрешением 10 мкВ. Расчетное отношение сигнал / шум было выше 70 дБ. Всего было снято 9 независимых записей длиной 10 с для каждого значения pH.

2.6 Характеристика электродов

2.6.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния света использовалась для отслеживания изменений в химическом составе материала после различных обработок. Для снятия спектров была использована установка DXRTM 2xi Raman Imaging Microscope (785 нм, Thermo Scientific TM). Мощность лазера для ПЭТ составляла 15 мВт, в то время как для ОГ и ВОГ она была ограничена 2 мВт для предотвращения модификации образца.

2.6.2 ИК-спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия использовалась в качестве подтверждения результатов, полученных в Рамановской спектроскопии. ИК-спектры регистрировались в режиме ослабленного полного отражения с использованием ИК-спектрометра (Thermo Smart orbit, Thermo Smart Performer с кристаллами алмаза и германия соответственно) и ИК-спектрометра на пропускание VERTEX 70V.

2.6.3 Сканирующая электронная микроскопия

Для отслеживания точных изменений структуры, произошедших с электродами, использовался метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для этого использовался двухлучевой сканирующий электронный микроскоп «Quanta 200 3D», FEI, США (режим вторичных электронов, 20 кВ).

2.6.4 Оптическая микроскопия

Для постоянного наблюдения изменений поверхности электродов использовался микроскопический блок (Алтами, Россия) и микроскоп Axiovert

200М. Снимались оптические изображения и оптические изображения на отражение, для получения полной картины.

2.6.5 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп “CoreAFM” использовался для определения морфологии поверхности образцов и их толщины. Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется кантиливер, который представляет собой наноразмерное остриё, прикрепленное на микроразмерную балку. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, способствует изгибу балки. Выступы и впадины поверхности исследуемого образца приводят к разному изгибу кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.

2.6.6 Испытание на добровольце

Для сборки биоэлектрода поверхность контакта Ag / AgCl с гелем заменяли двухсторонним диском из ВОГ (диаметром 18 мм), выгравированным на ПЭТ. Одна сторона диска имеет контакт с металлическим зажимом, а другая была прикреплена к коже. Три электрода ЭКГ были на основе ВОГ, а четвертый был коммерческим одноразовым электродом Ag / AgCl, модель F9067, приобретенным у FIAB, Италия. Электроды были присоединены в точках V1 - Ag / AgCl, V3, V6 - ВОГ биоэлектроды. Электрод сравнения на основе ВОГ был расположен на два ребра ниже точки V1. Такая же схема используется в коммерчески доступных холтеровских мониторах. Интервал между измерениями составлял 12 часов, а продолжительность теста - 108 часов. Электрод Ag / AgCl заменяли каждые 48 часов для предотвращения раздражения кожи и деградации электродов, электроды ВОГ непрерывно использовали в течение 108 часов (4,5 дня). По этическим соображениям нам не

разрешалось продолжать эксперимент, если возникали побочные эффекты. К побочным эффектам относятся раздражение кожи, аллергические реакции, деградация контактного пластыря любого электрода (Ag/AgCl, ОГ/ВОГ или обоих). Согласно рекомендациям этического комитета, мы должны либо полностью прекратить мониторинг, либо заменить вышедшие из строя электроды и обеспечить соответствующие меры по устранению раздражения кожи. Электрод Ag/AgCl заменяли каждые 36 часов, чтобы предотвратить раздражение кожи и деградацию электрода. Электроды ВОГ непрерывно использовались в течение 108 часов (4,5 дня). В течение всего этого периода электроды ВОГ находились в контакте с кожей все время, за исключением короткого перерыва для замены клея.

2.7 Формирование соединения ВОГ и гидрогеля

2.7.1 Нанесение ОГ на подложку и восстановление в печи

Оксид графена 2 мг/мл был нанесен на подложку, в качестве которой выступало предметное стекло или кремний, методом dip-coating (аналог метода Ленгмюра-Блоджетт). Образец опускался в раствор ОГ и медленно вынимался оттуда, затем сох 10 минут на воздухе при комнатной температуре, данные действия повторялись 10 раз, а затем образец оставался при комнатной температуре до полного высыхания. Затем образцы были помещены в печь и нагреты до температур 140, 180, 210, 215 и 220 градусов и сразу же вынуты из печи.

2.7.2 Соединение восстановленного оксида графена с гидрогелем при помощи плазмы

Для нанесения гидрогеля и его полимеризации использовался источник плазмы “HelixJet”. Для создания полимера были использованы полимеры НЕМА и DEАЕМА, смешанные в соотношении 1:1. Перед нанесением

полимера подложка (предметное стекло или кремний) предварительно обрабатывалась Ar плазмой в течение 30 секунд. Затем полимер наносился на подложку при помощи небулайзерной системы в течение 1 секунды. После этого полимер обрабатывался Ar плазмой в течение 30 секунд до полной полимеризации полимера по траектории окружности диаметром 5мм для получения равномерного покрытия гидрогелем.

2.7.3 Снятие соединения ВОГ + гидрогель с подложки,

Для измерения проводимости соединение ВОГ + гидрогель было снято с подложки (предметное стекло или кремний) при помощи канцелярского скотча и при помощи двустороннего скотча, наклеенного на стекло.

2.7.4 Краевой угол смачивания

Для анализа поверхности ОГ и ВОГ после различных обработок использовалась установка для определения краевого угла смачивания «SCA 20», которая позволяет определить гидрофильность и гидрофобность поверхности.

3 Результаты проведенного исследования

3.1 Восстановление ОГ

Для отслеживания изменений в ОГ после обработки лазером использовался метод ИК спектроскопии, были сняты спектры ПЭТ, ОГ и ВОГ на подложке ПЭТ (рис. 2). Сильный пик на 1720 см^{-1} представляет собой полосу $\text{C}=\text{O}$ карбонильного растяжения, интенсивность которой уменьшается после лазерной обработки, что говорит об удалении кислорода в процессе восстановления. Пики на 1240 см^{-1} и 1186 см^{-1} связаны с асимметричными и симметричными колебаниями $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ соответственно. ОГ имеет широкий пик от 3000 см^{-1} до 3670 см^{-1} , соответствующий типичным колебаниям $\text{O}-\text{H}$, обусловленным гидроксильными группами из адсорбированных молекул воды или $-\text{OH}$ из фенольных или карбоксильных групп. Этот пик исчезает после лазерной обработки, подтверждая частичное восстановление ОГ.

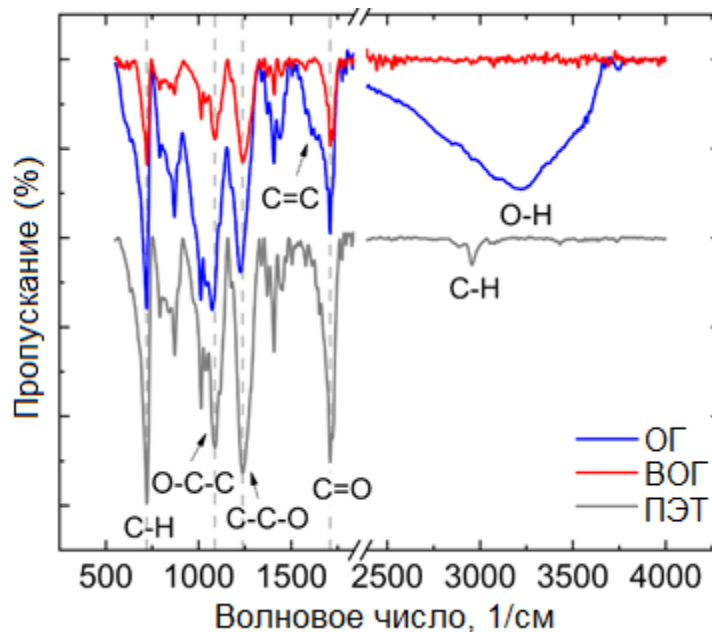


Рисунок 2 – ИК-Фурье спектры ПЭТ, ОГ и ВОГ, сопровождаемые схематическим изображением структуры поверхности

3.2 Стабильность биоэлектродов

Стабильность биоэлектродов проверяли в физиологическом растворе (NaCl 0.9%) в течение 2 недель при непрерывных измерениях, а также в течение 24 часов при различных pH. Контактное сопротивление в физиологическом растворе составило 3,9 кОм и в течение двухнедельного периода испытаний мы не наблюдали ухудшения электрической проводимости.

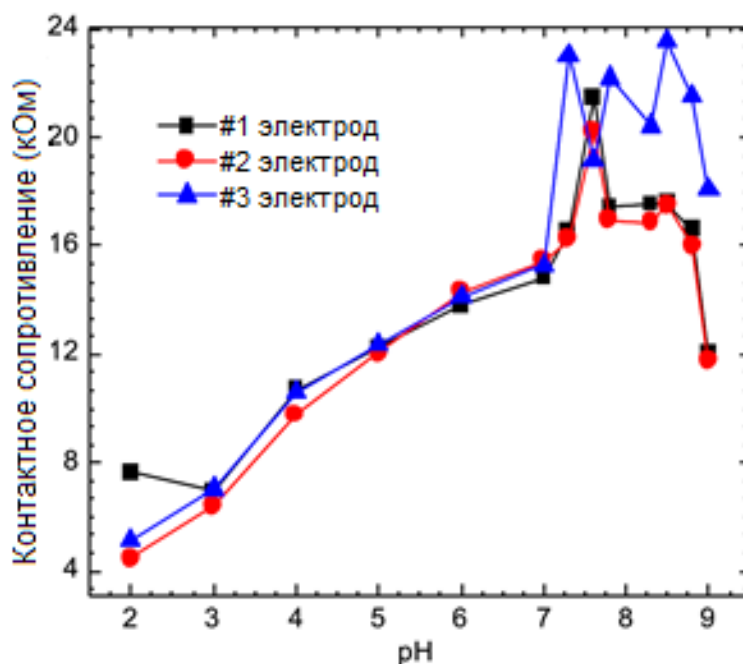


Рисунок 3 – Изменение импеданса в растворах с различным pH. Зависимость контактного сопротивления, полученного для трех электродов, против одного в качестве эталона от pH

Мы оценили стабильность сопротивления трех электродов ВОГ в разных буферных растворах с pH от 2 до 10. Средние значения после первых 10 минут и 24 часов погружения представлены на рисунке 3. По сравнению с начальными значениями, лежащими в диапазоне кОм, среднее изменение контактного сопротивления из-за теста на стабильность было незначительным. Хотя до настоящего времени в литературе не наблюдаются исследования стабильности биоэлектродов ВОГ, стабильность ВОГ в электрохимических ячейках сообщалась ранее. Наши результаты демонстрируют, что в дополнение к механической стабильности, о которой сообщалось ранее в литературе, pH и

временная стабильность биоэлектродов ВОГ также поддерживает их потенциал для использования в носимой электронике.

Рамановская спектроскопия является ключевым инструментом для анализа углеродных наноматериалов и, в частности, для оценки степени восстановления ОГ. Мы используем этот инструмент для проверки химической и структурной стабильности биоэлектродов. Мы особенно заинтересованы в том, чтобы выяснить, есть ли изменения в материале ПЭТ покрытого ОГ, в различных буферных растворах с уровнем pH, варьирующимся от кислого до щелочного (pH 4,8, 5,2, 6, 8 и 9,2). На рисунке 4(а) показано, что спектр комбинационного рассеяния от ПЭТ не изменяется после погружения в растворы с различными значениями pH.

Что касается ОГ / ПЭТ и ВОГ / ПЭТ (рисунок 4(б) и рисунок 4(в) соответственно), то можно увидеть характерные рамановские моды для графитовых материалов, полос D (1340 см^{-1}) и G (1591 см^{-1}). Пик G относится к графитовой моде E_{2g} , связанной с вибрацией sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Полоса D активируется комбинационным рассеянием на дефектах. В случае сравнения спектров ОГ, в различных значениях pH I_D / I_G различия находятся на уровне шума без изменений в положениях пиков. Этот результат свидетельствует о том, что длительное погружение в различные кислотные и щелочные растворы не влияет на структуру электрода. Можно заметить, что области ПЭТ/ОГ и ПЭТ/ВОГ исследуются с использованием разных мощностей лазера (1 мВт и 4 мВт соответственно). Причина в том, что ОГ может быть легко восстановлен при мощности выше 1 мВт, что может изменить результаты. С другой стороны, мощности менее 4 мВт в случае ВОГ приводят к более слабой интенсивности сигнала, поэтому измерения были получены с минимально возможной мощностью в обоих случаях.

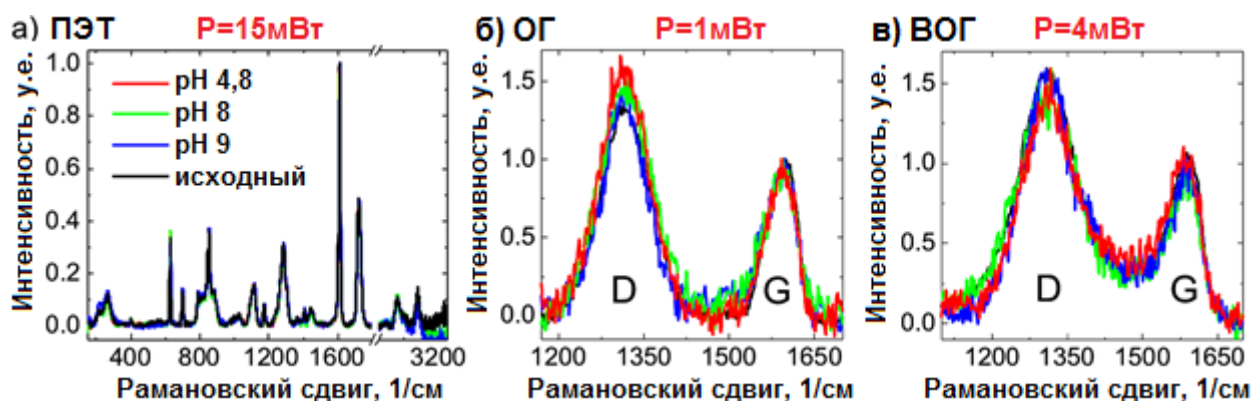


Рисунок 4 – Рамановский спектроскопический анализ (а) ПЭТ; (б) оксид графена; (с) восстановленный оксид графена (ВОГ) при различных значениях рН: 4.8, 5.2, 6.0, 8.0 и 9.2

Также хочется отметить, что ОГ был частично смыт с поверхности ПЭТ после погружения в растворы с различными водородными показателями. В случае с ВОГ этого не наблюдается. Для анализа влияния буферных растворов на поверхность ОГ и ВОГ были сделаны СЭМ и оптические изображения исходных образцов и образцов после погружения в растворы (рис.5). Исходные поверхности имеют более грубую структуру, что объясняется удалением слабо связанных верхних слоев. На поверхности электрода, погруженного в физиологический раствор, имеются кристаллы соли, которые были образованы на поверхности вследствие двухнедельного пребывания электрода в растворе. Образцы, помещенные в растворы с рН 4,8 и 8 не заметно разницы, а электрод после рН 9,2 имеет небольшую модификацию, имеющую более гладкую поверхность. Эту модификацию морфологии поверхности можно объяснить сжатием двойного слоя после ионизации при высоких уровнях рН. Однако изменение в морфологии не повлекло за собой изменение в электрической проводимости. Причиной стабильности биоэлектродов в различных буферных растворах объясняется гидрофобной природой ВОГ и улучшенной механической стабильностью.

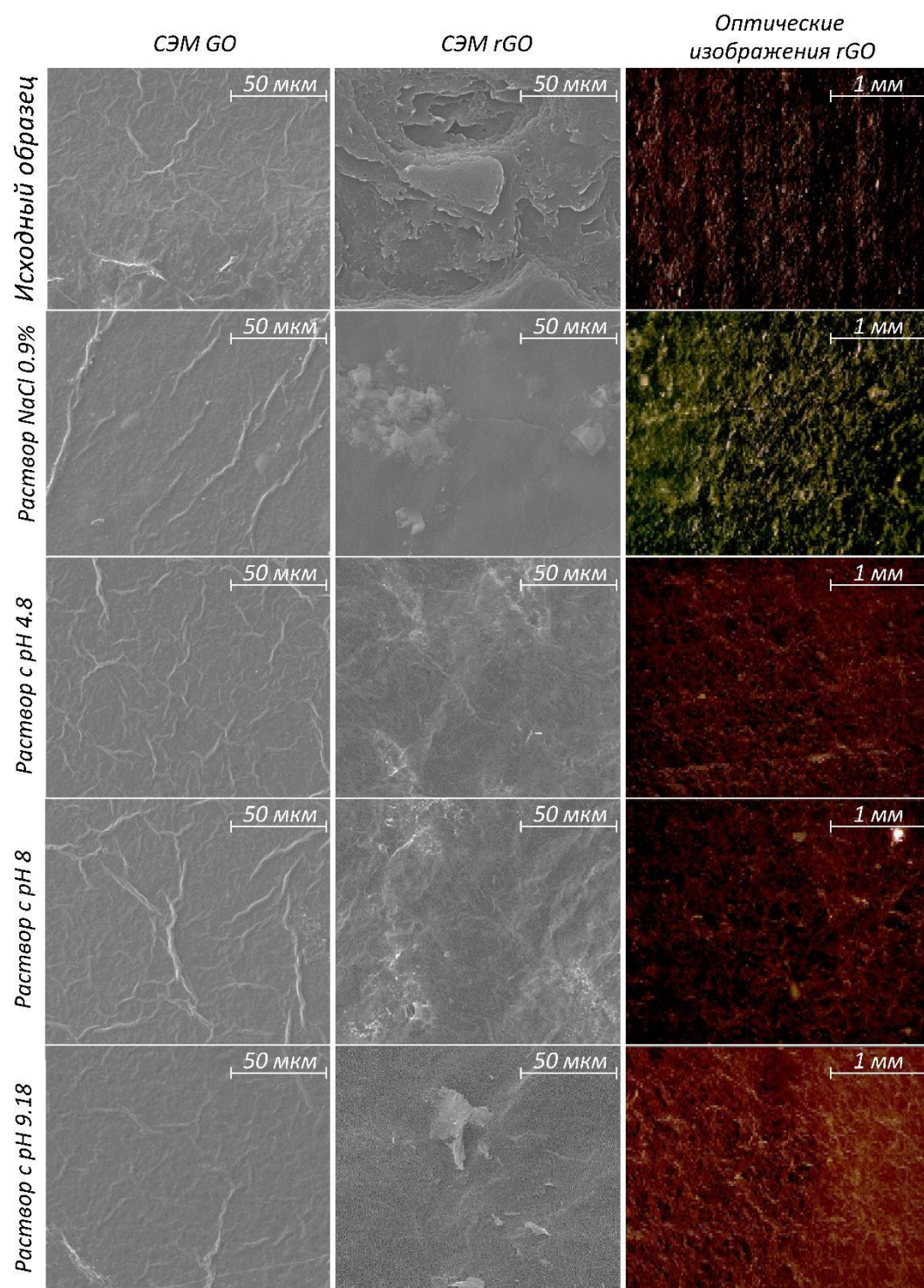


Рисунок 5 – СЭМ-изображения ОГ и ВОГ и оптические изображения структуры ВОГ после нахождения в разных средах: 0,9% раствор NaCl в течение двух недель; и в растворах с pH 4,8, pH 8 и pH 9,2 в течение 24 часов

3.3 Модификация структуры

Мы обнаружили отличную стабильность биоэлектродов ВОГ в водных растворах при различных значениях pH. Такая стабильность может быть объяснена гидрофобной природой ВОГ, но также предположительно имеет место усиленное взаимодействие ВОГ и ПЭТ, что может привести к образованию композита. Такое усиленное взаимодействие ВОГ / ПЭТ может быть исследовано путем изучения других подложек, кроме ПЭТ. Для этой цели мы выбрали Каптон (www.dupont.com, Франция) в качестве эталонной подложки. Используя пленки ОГ на каптоне, был повторен эксперимент с восстановлением ОГ, который использовался для ВОГ / ПЭТ. Было обнаружено, что структура ВОГ/ПЭТ более устойчива, чем ВОГ/каптон. Это подтверждается тем фактом, что на каптоне слои ВОГ и ОГ были полностью удалены после механического удаления скотчем, что указывает на слабую механическую стабильность, что ограничивает использование устройств. Для сравнения ВОГ также был удален скотчем с подложки ПЭТ. В отличие от ВОГ на каптоне, ВОГ на ПЭТ показал отличную устойчивость к механическому воздействию, при помощи скотча был удален только верхний слой ВОГ (рис. 6). Улучшенная адгезия и механическая стойкость к механическому сдиранию подтверждают гипотезу о формировании композита ВОГ / ПЭТ.

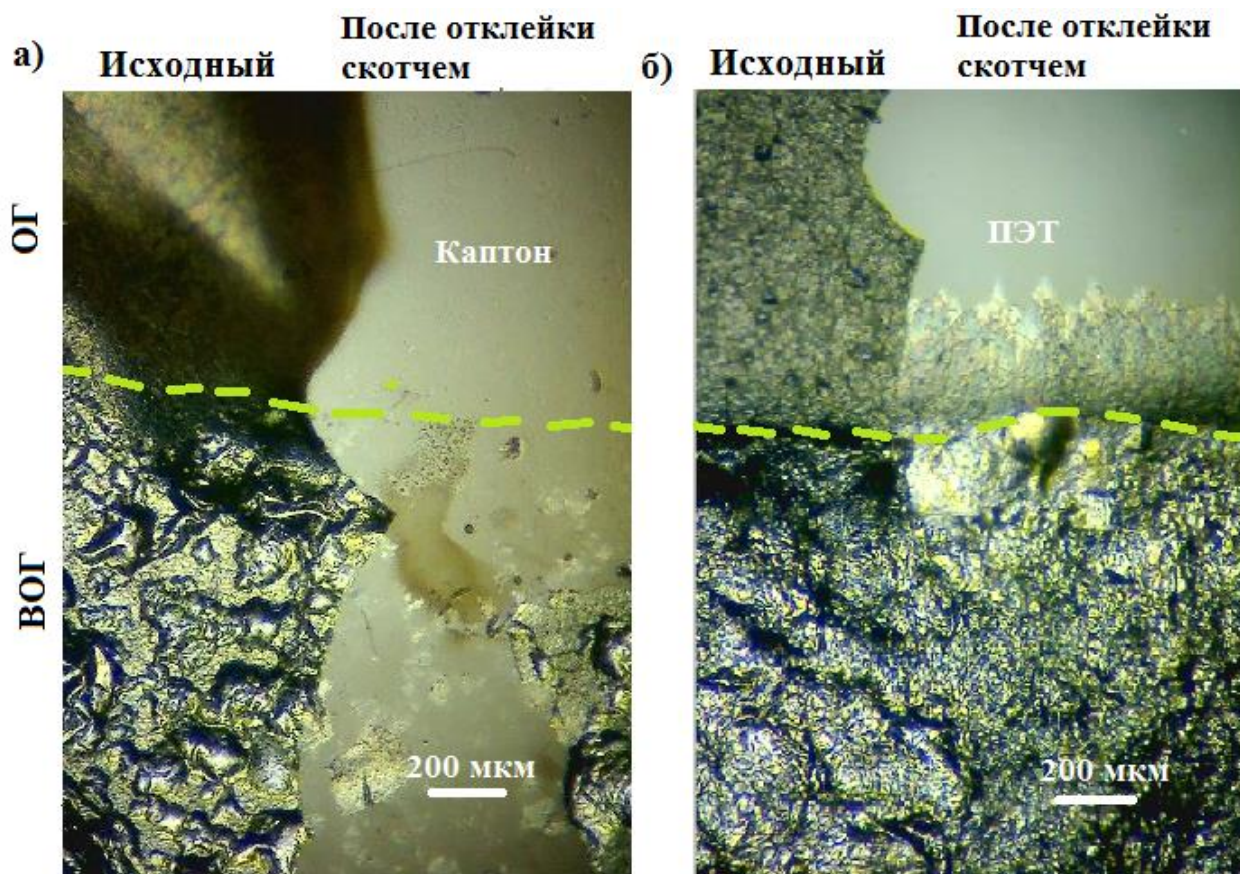


Рисунок 6 – Оптические изображения на горизонтальной границе раздела между ОГ и ВОГ на (а) каптоне и на (б) ПЭТ. Вертикальная граница разделяет исходный слой (слева) со слоем после снятия скотчем (справа)

Для объяснения химической стойкости биоэлектродов были сделаны поперечные СЭМ и оптические изображения (рис.7). На границе раздела слоев пластика и ОГ/ВОГ на СЭМ или оптических изображениях не наблюдалось существенной разницы.

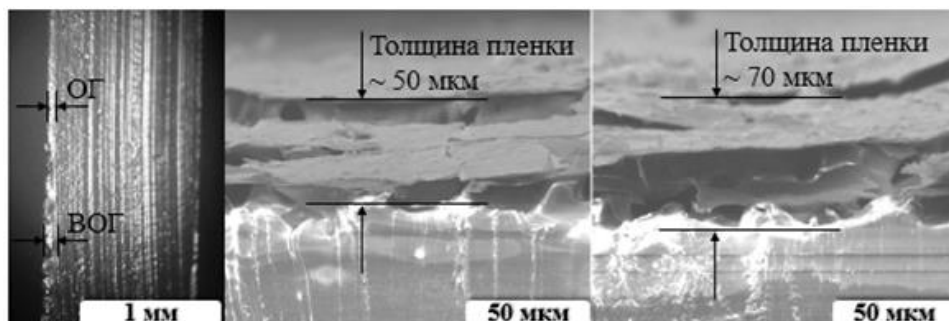


Рисунок 7 – Оптическое изображение поперечного сечения и СЭМ изображения ВОГ и ОГ

Для оценки состояния пластика под ВОГ электроды были промыты в ультразвуковой ванне в течение 2 минут. Граница раздела между ВОГ и пластиком модифицирована, как видно на оптическом изображении (рис.8), это связано с нагревом пластика и образованием композита ПЭТ с ВОГ.

То есть при воздействии лазерного излучения на оксид графена на пластиковой подложке, ПЭТ расплавляется и образуется композит восстановленного оксида графена и ПЭТ. Таким образом, водостойкость биоэлектродов обусловлена образованием композита.

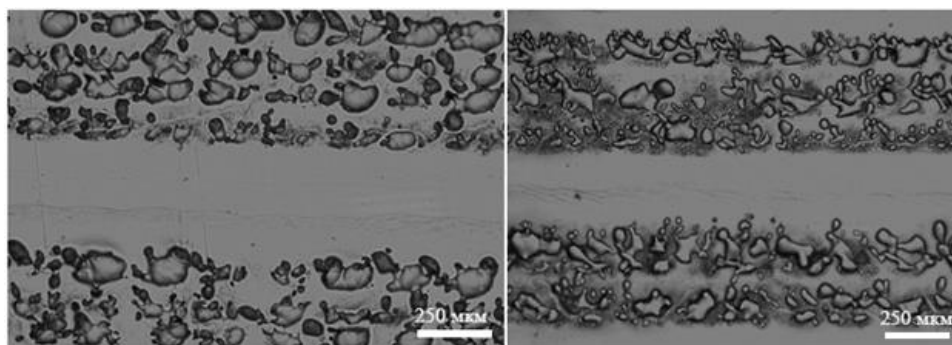


Рисунок 8 – Оптические изображения промытых ВОГ/ОГ на ПЭТ (слева) и после ультразвуковой ванны (справа)

3.4 Тестирование на коже

Поскольку стабильность ОГ и ВОГ снижается в присутствии раствора с более высокой ионной валентностью, а также влияет на наличие органического вещества, важно изучить влияние пота пациента, а не чистых буферных растворов с различными pH.

Электрокардиография широко используется в кардиологии и может выявлять различные заболевания сердца.

Мы приложили на кожу 3 наших электрода ВОГ и один Ag/AgCl для испытания стабильности в течение долгого времени. По схеме Вильсона электроды крепились в точках V1 - Ag/AgCl, V3, V6 - ВОГ биоэлектродов. Электрод на основе восстановленного оксида графена располагался на два ребра ниже точки V1. Такая же схема используется в мониторах Holter (коммерчески

доступное оборудование). На рис. 6 представлены обобщенные результаты, полученные с помощью электроэнцефалографа-анализатора "Энцефалан-131-03" (модификация 08). Интервал между измерениями составлял 12 часов, а продолжительность испытания - 108 часов. Этого окна достаточно для клинициста, чтобы обнаружить большинство нарушений сердечного ритма в отличие от обычного однодневного мониторинга. В течении этого времени ВОГ электроды контактировали с кожей непрерывно, в то время как Ag/AgCl электроды менялись каждые 40 часов.

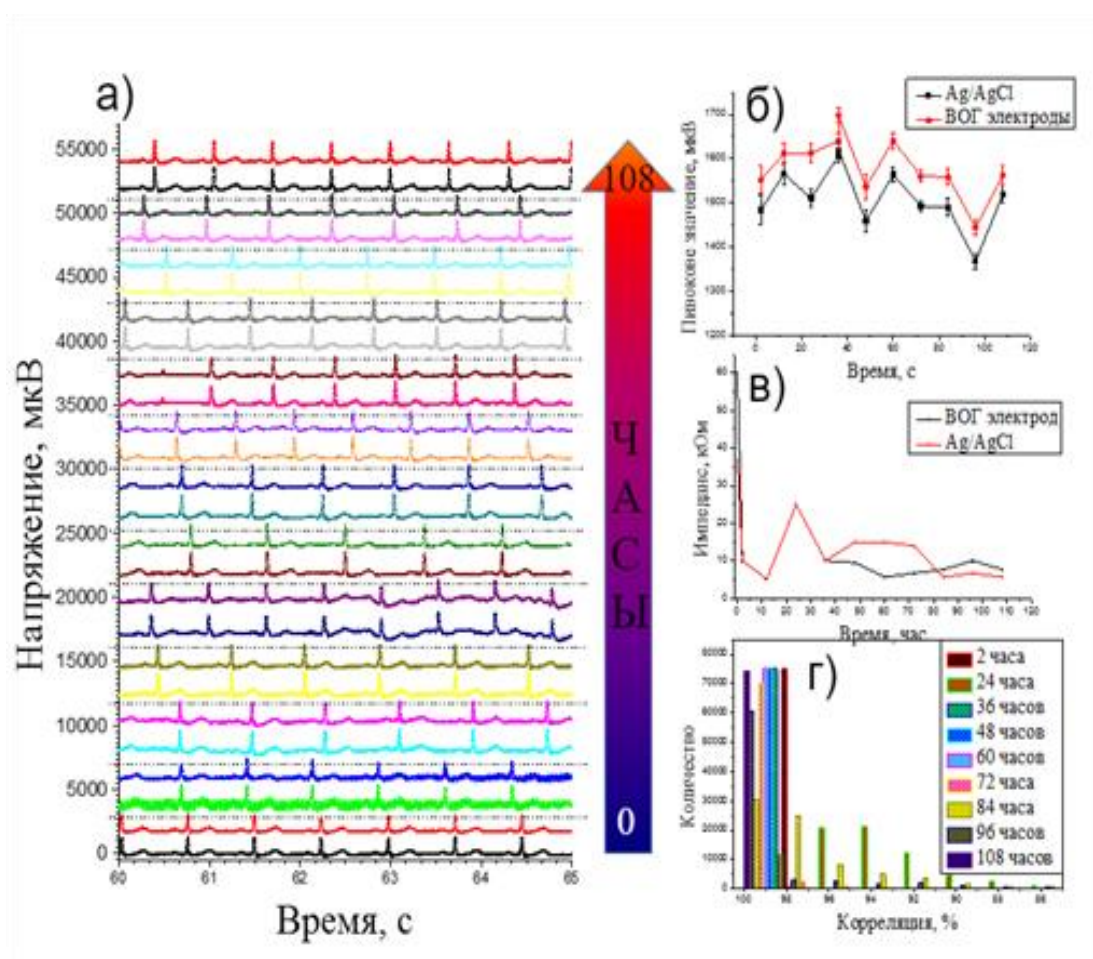


Рисунок 9 – Данные измерения ЭКГ: а) сигналы ЭКГ получены от биоэлектрода ВОГ и сравнено с электродом Ag/AgCl; б) соотношение между диапазоном пиковых значений по отношению к шкале времени; в) изменение биоимпеданса контакта кожа-электрод во время теста. Видно, что он стабилизирован; г) корреляции сигналов от разных типов электродов с данными яйцеклетки 5 мин в разное время. Корреляция сигналов составила более 98%

Сравнительные данные получены от коммерческого и ВОГ биоэлектродов с периодом 108 часов. Мы можем измерить время между пиками, которое будет содержать информацию о частоте сердечных сокращений. С точки зрения качества электродов, важным здесь является стабильность сигнала и соотношение сигнал/шум. На рис. 9(б) показано сравнение индуцированного шумового сигнала (высокочастотного шума) со значениями полезного сигнала. Следует отметить, что для электрода ВОГ пиковые значения всегда выше, чем для электрода Ag/AgCl, а шум остается на том же уровне. Таким образом, можно говорить о большей чувствительности наших сухих электродов.

Необходимо отметить высокую импедансную стабильность сухих биоэлектродов на основе восстановленного оксида графена в агрессивной среде (постоянно меняющийся уровень кислотности, изгиб поверхности и влияние микрофлоры), сопоставимую с коммерческим электродом Ag / AgCl. Механизмы такого поведения сейчас обсуждаются. Предполагается, что хлопья оксида графена позволяют плоскостям графена перемещаться относительно друг друга, что способствует хорошей производительности при изгибах, а большая эффективная площадь поверхности биоэлектрода обеспечивает надежный контакт даже при отсутствии проводящего контактного геля.

Мы также оценивали функцию корреляции между двумя типами электродов (рис. 9г). Ясно видно, что он имеет более 98% совпадающих сигналов.

3.5 Восстановление оксида графена в печи

Для получения образцов с разной степенью восстановления ОГ были приготовлены образцы предметного стекла с ОГ на поверхности, нагретые до 140, 180, 210, 215 и 220 градусов в печи и сразу вынуты. Ниже представлены оптические изображения, по которым не заметно разницы между образцами.

Однако невооруженным взглядом видно, что ОГ поменял цвет на более металлический, что похоже на ВОГ (рис. 10).

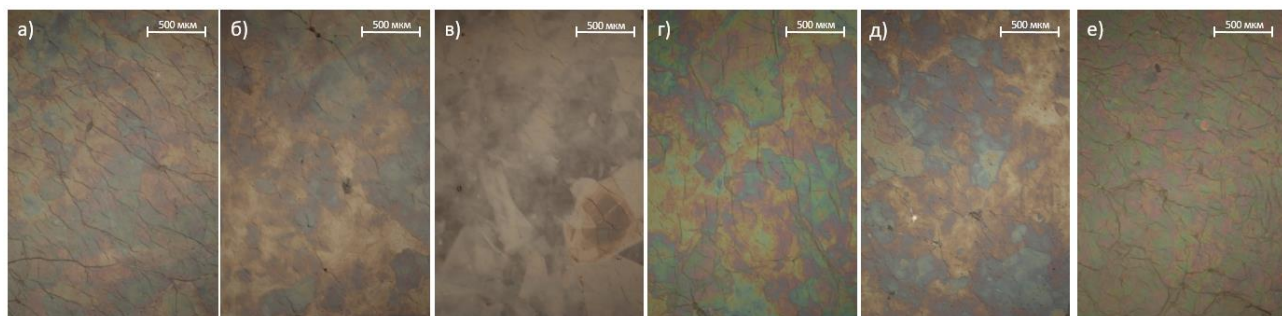


Рисунок 10 – Оптические изображения ВОГ с температурой восстановления (а) 220, (б) 215, (в) 210, (г) 180, (д) 140 и ОГ (е)

Для подтверждения восстановления ОГ было измерено сопротивление при помощи четырехзондового метода на установке “Adapter-Box-C-10”. Однако, четырехзондовый метод позволяет измерить двумерное сопротивление. Для корректной оценки изменения сопротивления необходимо знать толщину проводящего слоя. Толщина ОГ и ВОГ была измерена при помощи атомно силового микроскопа “Nanosurf CoreAFM”, образец был предварительно поцарапан иглой и остатки материала были удалены струей воздуха. Результаты изменения толщины и в зависимости от температуры нагрева и степени восстановления ОГ представлены на рисунке 11. Видно, что толщина ОГ увеличивается при нагревании, что может объясняться увеличением пористости, так как при восстановлении ОГ происходит выделение газов, которые и ведут к образованию пор в структуре. Проводимость же образцов с ОГ и ОГ, нагретым до 140 и 180 градусов равна нулю, а образцы, нагретые до 210, 215 и 220 градусов проводят ток и имеют приблизительно одинаковую проводимость (рис. 12).

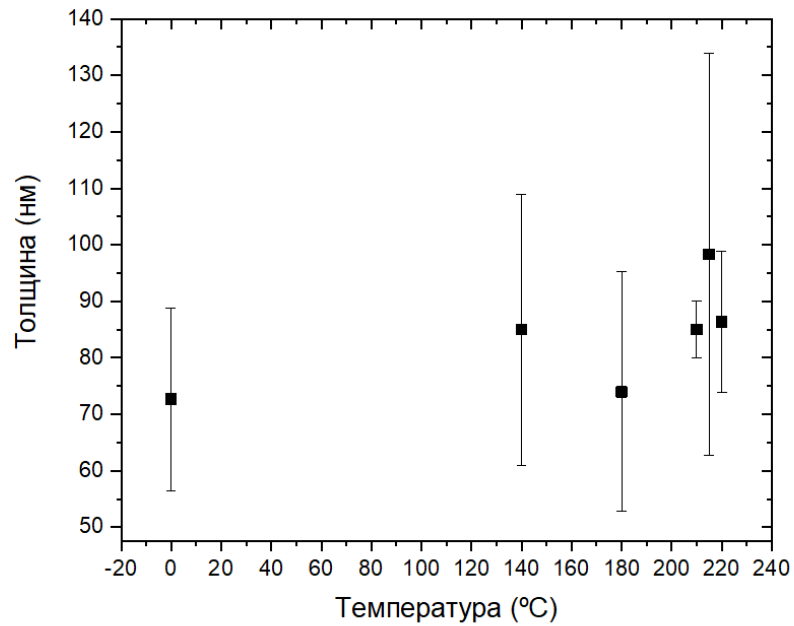


Рисунок 11 – Зависимость изменения толщины слоя ОГ и ВОГ от температуры нагрева

3.6 Влияние плазмы на восстановленный оксид графена и оксид графена

Так как плоскостное сопротивление не дает полной картины, то необходимо рассчитать удельное сопротивление, которое равно плоскостному сопротивлению, умноженному на толщину проводящей поверхности. На рисунке 13 изображен график зависимости удельного сопротивления от температуры. Видно, что разница между сопротивлениями очень мала, что говорит о приблизительно одинаковой проводимости. Также изменения проводимости после плазменной обработки не имеют определенной тенденции.

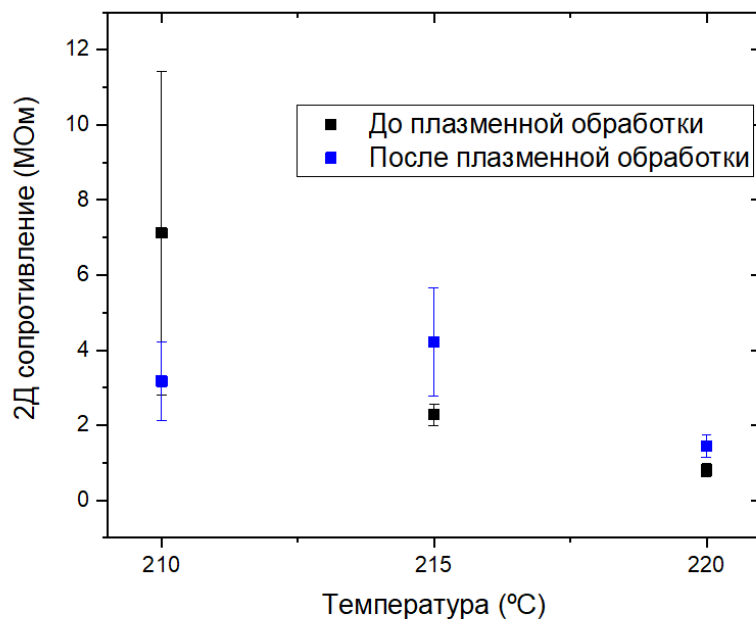


Рисунок 12 – Зависимость плоскостного сопротивления ВОГ от температуры нагрева до и после плазменной обработки

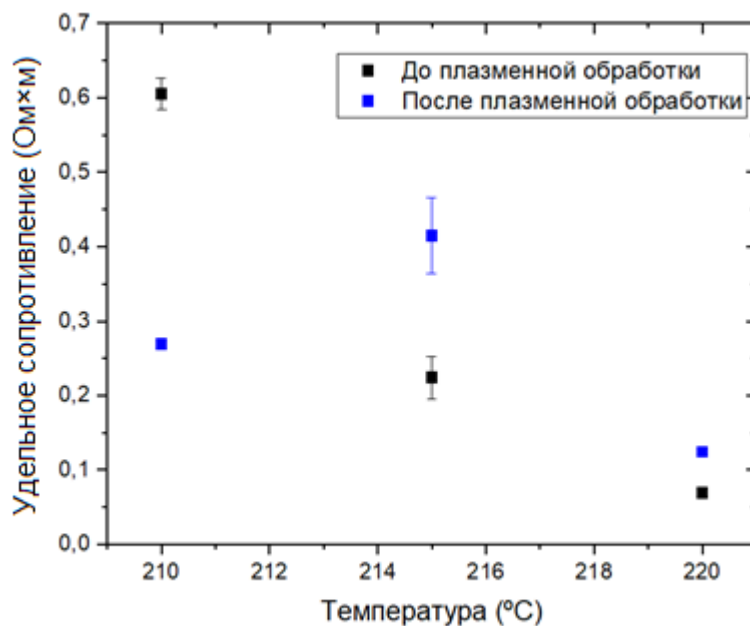


Рисунок 13 – Зависимость удельного сопротивления от степени восстановления ВОГ

Для формирования соединения восстановленного оксида графена с плазмой необходимо использование плазмы для предварительной обработки ВОГ для образования свободных радикалов на обрабатываемой поверхности с

целью формирования химически активного поверхностного слоя и полимеризации гидрогеля.

Поэтому было оценено влияние плазменной обработки на ОГ и ВОГ, видно, что краевой угол смачивания с поверхностью ОГ и ВОГ уменьшился, что говорит о том, что поверхность стала более гидрофильна (рис. 14). Также обработка плазмой влияет на проводимость, видно, что обработка плазмой в течение 30 секунд немного изменила проводимость ВОГ, однако это изменение примерно равно ошибке измерений, поэтому его можно не учитывать (рис. 13).

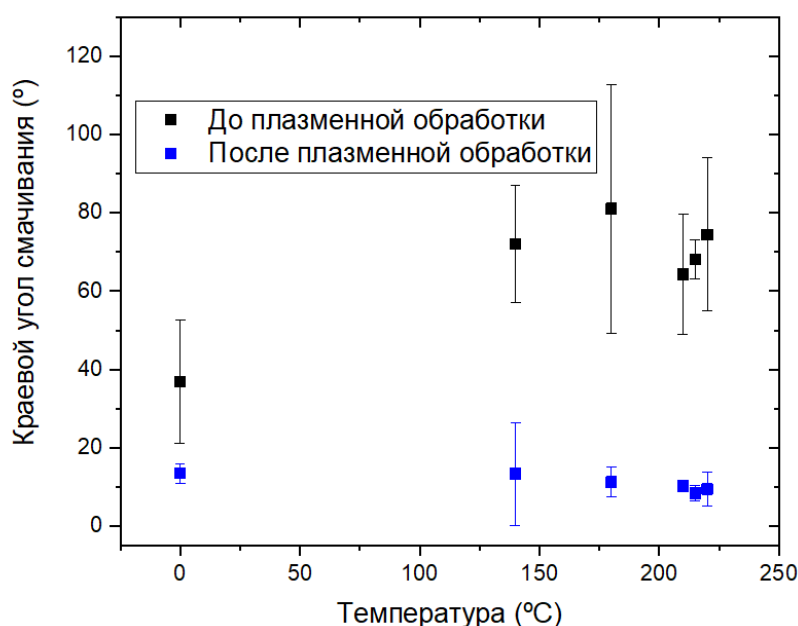


Рисунок 14 – Зависимость изменения краевого угла смачивания ВОГ от температуры нагрева до и после плазменной обработки

3.7 Качество соединения ВОГ + гидрогель и ОГ + гидрогель

Существует два возможных способа соединения ОГ/ВОГ с гидрогелем: формирование композитной структуры или послойной структуры.

Для формирования композитной структуры ОГ в жидком виде был перемешан с гидрогелем и нанесен на кремниевую подложку, а затем заполимеризован. Затем образцы были нагреты до разных температур для

восстановления ОГ. Для отслеживания изменений в составе гидрогеля были сняты ИК спектры образцов, по которым можно сделать вывод, что при повышении температур гидрогель сгорает, так как пик —OH на 3500 см^{-1} уменьшается.

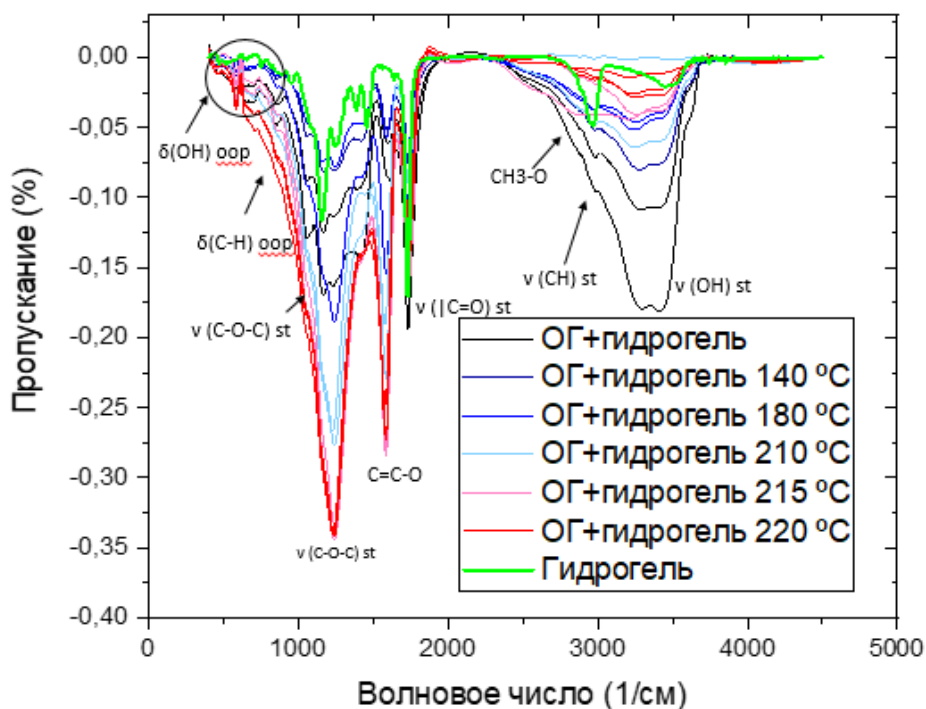


Рисунок 15 – ИК-спектры соединения ОГ с гидрогелем нагретого до 140, 180, 210, 215 и 220 °C и гидрогеля.

Поэтому способ соединения ВОГ с гидрогелем формированием композита не подходит, так как гидрогель при нагреве сгорает, а значит меняются его изначальные свойства.

Так как образцы ВОГ нагретые до 210, 215 и 220 градусов имеют практически одинаковую проводимость, то целесообразнее будет использовать один из этих образцов. Так как поверхность образца, нагретого до 220 градусов, начинает отходить от подложки, то использовать этот образец не имеет смысла из-за его механических повреждений. Поэтому было решено для следующих экспериментов использовать образцы ОГ без тепловой обработки и ВОГ нагретый до 215 градусов.

Затем были приготовлены образцы со слоем ОГ и ВОГ с разной степенью восстановления на кремниевой подложке, поверхность ОГ/ВОГ была

предварительно обработана плазмой, затем на них был нанесен полимер НЕМА-DEAЕМА в соотношении 1:1 при помощи небулайзера и заполимеризован.

Для оценки влияния гидрогеля на ВОГ и ОГ необходимо в первую очередь измерить проводимость, для этого необходимо отделить гидрогель с ОГ и ВОГ от подложки. При попытке отклеить их при помощи скотча часть ОГ/ВОГ остается на подложке, что говорит о том, что сцепление гидрогеля со скотчем лучше, чем с ОГ/ВОГ.

Затем образцы были помещены в дистиллированную воду на 24 часа, на поверхности ОГ появились пузырьки, а ВОГ с гидрогелем практически полностью отошли от поверхности кремния, однако они достаточно хрупкие чтобы держать форму без воды. Поэтому было принято решение отклеить слой ВОГ/ОГ и гидрогеля от подложки после 24 часов в воде и когда образцы еще влажные. В этом случае ВОГ и ОГ с гидрогелем отклеились полностью, и подложка осталась чистой. Для оценки влияния гидрогеля и воды на ВОГ была измерена проводимость ВОГ на поверхности стекла и ВОГ с гидрогелем после 24 часов в оде приклеенные на скотч.

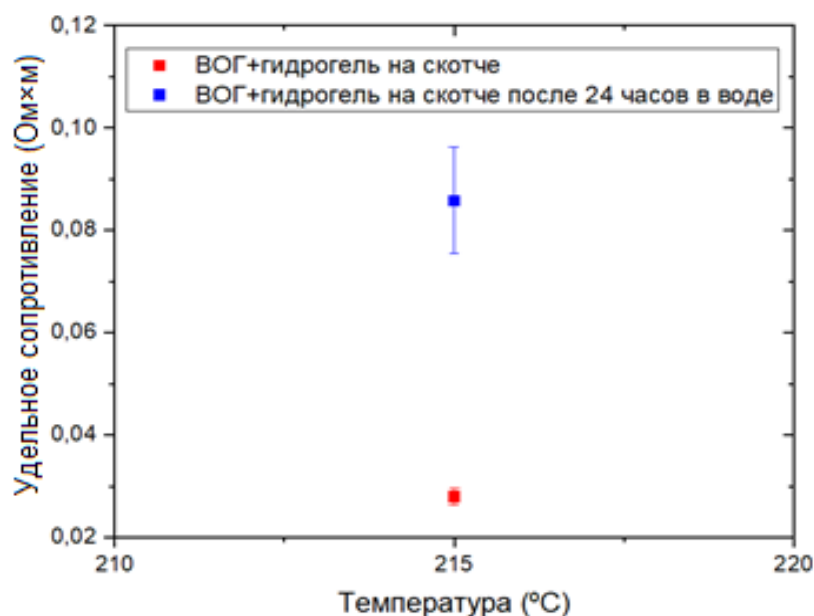


Рисунок 16 – Влияние нахождения соединения ВОГ и гидрогеля в воде на проводимость

Также было оценено влияние воды на свойства гидрогеля, поэтому гидрогель на кремниевой подложке был помещен на 24 часа в воду и сняты ИК спектры образцов до и после воды. Изменений в спектре не обнаружено, что говорит о стабильности гидрогеля к воде.

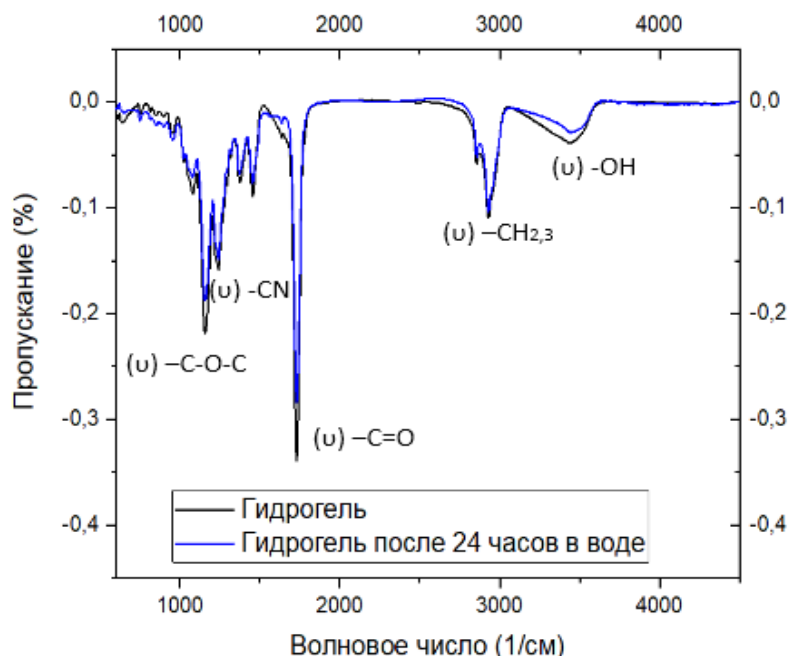


Рисунок 17 – ИК-спектры гидрогеля до и после 24 часов в воде.

Для оценки влияния переноса ВОГ на скотч и нанесения гидрогеля на поверхность ВОГ измерим сопротивление во всех возможных вариациях (рис. 18). Видно, что сопротивление ВОГ на стекле самое маленькое, при перенесении ВОГ на скотч сопротивление немного увеличивается, что может быть связано с тем, что при перенесении на скотч мы измеряем сопротивление ВОГ со стороны гидрогеля, а также повреждениями образца. Сопротивление ВОГ на гидрогеле и на скотче также немного увеличилось, что объясняется влиянием плазмы и повреждением образца.

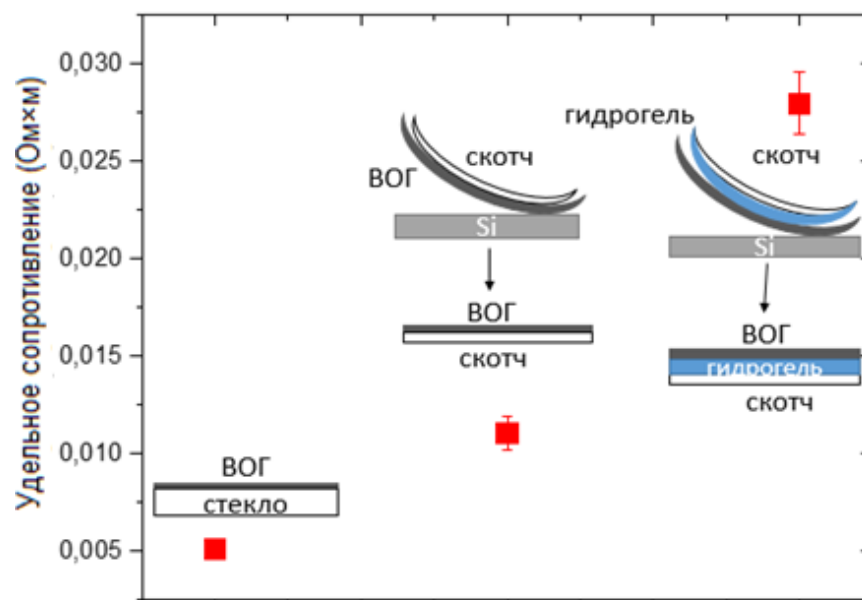


Рисунок 18 – Удельное сопротивление ВОГ в разных вариациях

Также были сняты ИК спектры ВОГ и ОГ с гидрогелем до и после 24 часов в воде, чтобы оценить влияние воды на количественный состав соединения. Помещение образцов в воду на 24 часа увеличило сопротивление, что может быть связано с небольшими повреждениями поверхности, так как в воде ВОГ с гидрогелем отходят от поверхности подложки. Нахождение образцов гидрогеля и ВОГ в воде повлекло уменьшение интенсивности ИК-спектра, что говорит о количественном уменьшении компонентов состава.

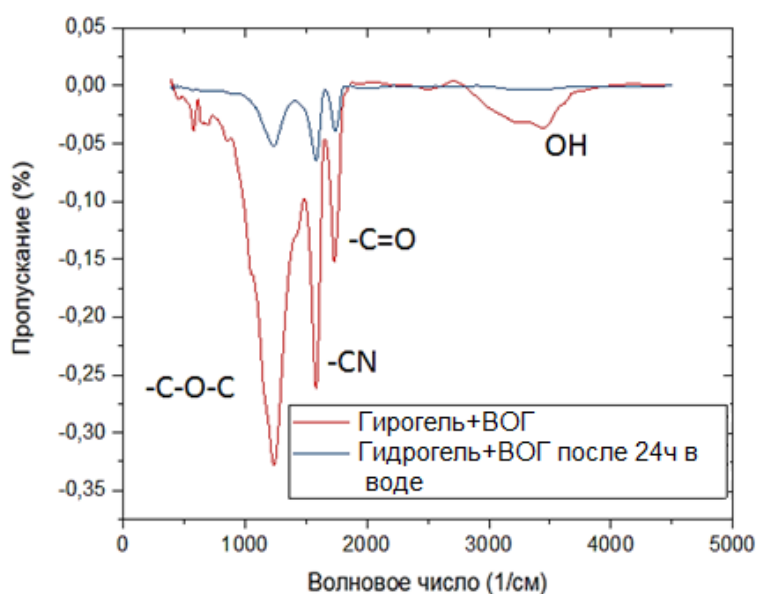


Рисунок 19 – ИК спектры соединения ВОГ и гидрогеля до и после 24 часов в воде

Так как электроды и антенны будут использоваться на коже человека либо внутри, то целесообразно оценить влияние растворов с разными водородными показателями на сопротивление и состав соединения ВОГ с гидрогелем. Для этого были использованы буферные растворы с pH 4,01, 7,01 и 10,01. Образцы были помещены в растворы на 24 часа, а затем было измерено сопротивление и сняты ИК спектры.

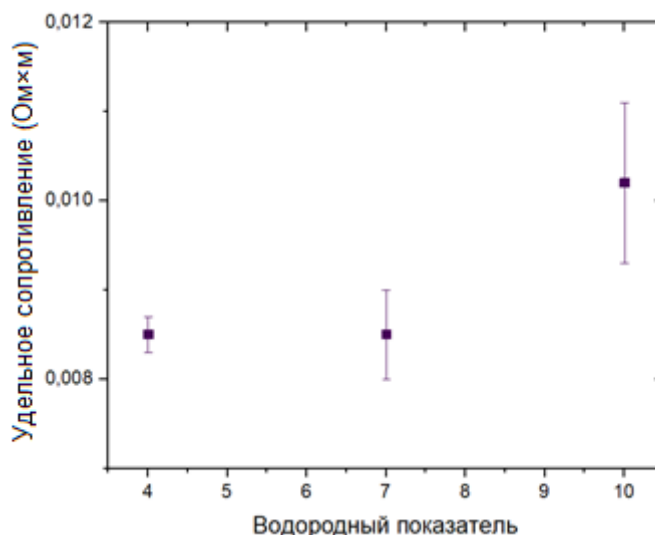


Рисунок 20 – Сопротивление ВОГ на гидрогеле после нахождения в растворах с pH 4,01, 7,01 и 10,01

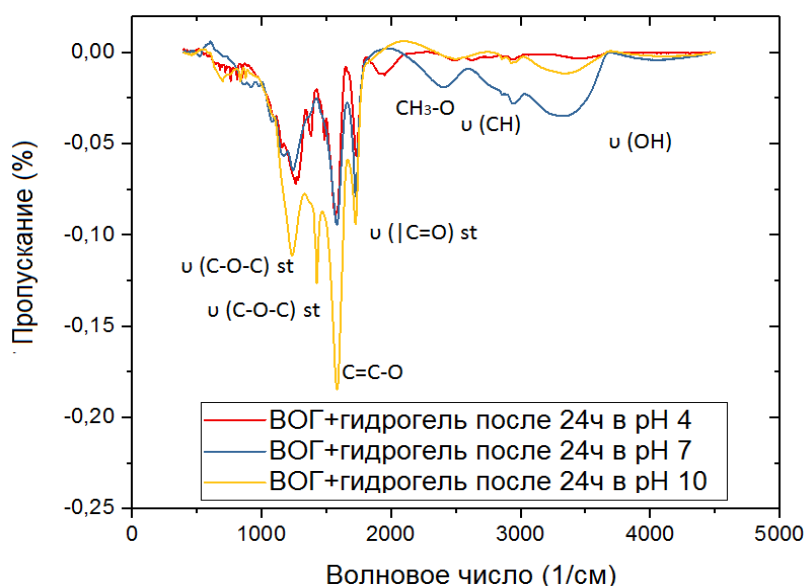


Рисунок 21 – ИК-спектры ВОГ и ОГ с гидрогелем после нахождения в растворах с pH 4,01, 7,01 и 10,01

Эксперименты показали, что сопротивление практически не изменяется при нахождении в средах, а ИК-спектры показали увеличение участка спектра с 2000 до 3500 см^{-1} после нахождения в растворе с рН 4 и увеличение интенсивности с 1000 до 1750 см^{-1} после нахождения в растворе с рН 10.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности научно-исследовательского проекта, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации.

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

В результате анализа потенциальных потребителей результатов разработок рассмотрен целевой рынок и проведено его сегментирование. Определены основные критерии сегментирования.

Целью данной работы является разработка и исследование биоэлектродов на основе восстановленного оксида графена и их механических, электрических и химических свойств. Данные биоэлектроды не требуют использования геля и подходят для длительной записи данных ЭКГ. Восстановленный оксид графена обладает огромным количеством преимуществ перед другими материалами, он достаточно дешевый, прост в приготовлении и подготовки образцов, гибкий и отлично проводит электричество. Таким образом, целевым рынком для разработанных биоэлектродов являются медицинские учреждения, научно-исследовательские центры и промышленные предприятия.

Выполним сегментирование рынка преобразователей с одним из самых популярных типов электродов для ЭКГ - Ag/AgCl. Существуют различные модификации данных электродов: одноразовые кнопочные электроды, многоразовые конечностные и грудные многоразовые электроды.

Таблица 1 – Карты сегментирования рынка

	Типы электродов		
	Одноразовые кнопочные электроды Ag/AgCl	Многоразовые конечностные электроды Ag/AgCl	Многоразовые грудные электроды Ag/AgCl
Медицинские учреждения			
Научно- исследовательские центры			
Промышленные предприятия			

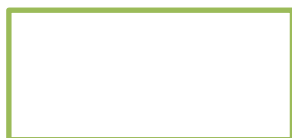


Сегмент освоен

Сегмент



освоен слабо



Сегмент не освоен или информация не найдена

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять конкурентным разработкам и определить направления ее будущего повышения. С позиции

ресурсоэффективности и ресурсосбережения его удобно проводить с помощью оценочной карты (таблица 1).

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения, приведенные в таблице 1, подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

Подобный анализ осуществляется с помощью анализа конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i B_i, \quad (1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Таблица 2 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес	Баллы			Конкурентоспособность		
	критерия	Бф	Бк1	Бк2	Кф	Кк1	Кк2
1	2						
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
Повышение производительности труда пользователя	0,04	5	4	4	0,2	0,16	0,16
Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,07	4	4	3	0,28	0,28	0,21
Помехоустойчивость	0,08				0,32	0,32	0,32
Энергоэкономичность	0,09				0,36	0,27	0,36
Надежность	0,09	4	3	4	0,36	0,27	0,36

Уровень шума	0,03	5	5	4	0,15	0,15	0,12
Безопасность	0,09	4	4	3	0,36	0,36	0,27
Функциональная мощность (предоставляемые возможности)	0,07	4	4	3	0,28	0,28	0,21
Простота эксплуатации	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
Качество интеллектуального интерфейса	0,03	4	4	3	0,12	0,12	0,09
Массогабаритные параметры устройства	0,06	4	3	4	0,24	0,18	0,24
Экономические критерии оценки эффективности							
Конкурентоспособность продукта	0,05	3	3	4	0,15	0,15	0,2
Уровень проникновения на рынок	0,04	4	3	3	0,16	0,12	0,12
Цена	0,04	3	4	3	0,12	0,16	0,12
Предполагаемый срок эксплуатации	0,07	4	4	4	0,28	0,28	0,28
Послепродажное обслуживание	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,25
Срок выхода на рынок	0,05	3	4	3	0,15	0,20	0,15
Наличие сертификации разработки	0,09	3	5	5	0,27	0,45	0,45
Итого	1	72	70	67	4,4	4,28	4,19

Исходя из результатов анализа, можно сделать вывод, что разработанные биоэлектроды на основе восстановленного оксида графена на данном этапе достаточно конкурентоспособны. Таким образом, разрабатываемый проект является перспективным, поскольку обладает рядом уникальных свойств,

лучшими химическими и электрическими характеристиками, а также высоким коэффициентом полезного действия.

4.1.2 SWOT-анализ

С целью исследования внешней и внутренней среды проекта применен SWOT–анализ. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Он заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде таблица 3.

Таблица 3 – SWOT-анализ проекта

	<p>Сильные стороны:</p> <p>С1. Более низкая стоимость по сравнению с другими разработками;</p> <p>С2. Возможность длительного мониторинга;</p> <p>С3. Простота эксплуатации;</p> <p>С4. Актуальность;</p>	<p>Слабые стороны:</p> <p>Сл.1. Отсутствие прототипа разработки;</p> <p>Сл.2. Отсутствие готового электрода.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Получение финансирования для дальнейшей доработки и улучшения;</p> <p>В2. Большой потенциал применения электродов в России и других странах;</p>	<p>Простота изготовления и отсутствие в необходимости подготовки кожи и электрода к измерениям позволит в дальнейшем внедрять данный девайс в эксплуатацию по всей России. Относительная дешевизна позволит получить финансирование для дальнейших разработок по данной теме.</p>	<p>Несмотря на отсутствие в данный момент конструкции электрода, готовой к внедрению и широкой эксплуатации, получение финансирования позволит продолжить разработку и завершить работу над устройством.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Усиление</p>	<p>Отсутствие геля и подготовки кожи будет</p>	<p>Отсутствие финансирования и затраты на разработку девайса</p>

конкуренции на рынке; У2. Сложность в достижении требуемых технических характеристик; У3. Несвоевременное финансовое обеспечение проекта.	преимуществом в борьбе за рынок. Дешевизна проекта позволит получить финансирование.	могут возникнуть проблемы в дальнейшем исследовании.
---	--	--

Благодаря SWOT-анализу, можно сделать вывод о том, что сильной стороной проекта является его быстрота реализации и экономичность, а также технические характеристики, что позволит уменьшить влияние угроз на реализацию проекта. Перспективные возможности уменьшают влияние высоких затрат на разработку и внедрение разработки.

4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения).

Для проведения оценки необходимо заполнить специальную форму оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации. В таблице 4 представлен перечень вопросов, по которым необходимо произвести оценку.

Оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации определяется по формуле:

$$B_{\text{СУМ}} = \sum B_i, \quad (2)$$

где $B_{\text{СУМ}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Таблица 4 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

Наименование	Степень	Уровень имеющихся
--------------	---------	-------------------

	проработанности научного проекта	знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический раздел	5	5
Определены перспективные направления коммерциализации	4	3
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	3	3
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	2	2
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	2	2
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	2
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	3
Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	3
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
Проработаны вопросы использования	2	2

услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот		
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	2
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	2
Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
ИТОГО БАЛЛОВ	40	42

На основе данных, представленных в таблице 4, можно заметить, что большинство критериев не превышает трех баллов из пяти, что говорит о том, что проект находится на стадии реализации и пока не готов к коммерциализации, так как имеет ряд недоработок, устраняемых научной группой.

4.2 Инициация проекта

4.2.1 Цели и результаты проекта

В таблице 5 представлена информация о заинтересованных сторонах проекта.

Таблица 5 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны	Ожидания заинтересованных сторон
Руководители проекта	Использование результатов исследования в дальнейших исследованиях
Исполнитель проекта	Повышение уровня квалификации благодаря работе в научной сфере
Спонсор проекта	Развитие российских научных исследований и программ. Повышение

	уровня качества научных исследований в стране.
--	--

В таблице 6 представлена иерархия целей проекта и критерии достижения целей.

Таблица 6 – Цели и результаты проекта

Цели проекта:	Разработка биоэлектродов на основе восстановленного оксида графена и антенн, исследование свойств, влияющих на работоспособность
Ожидаемые результаты проекта:	Готовое смоделированное устройство и изученные его характеристики
Критерии приемки результата проекта:	Разработанные биоэлектроды, имеющие преимущества перед существующими электродами
Требования к результату проекта:	Работоспособность устройства
	Изученные электрические свойства
	Анализ работоспособности в разных средах
	Анализ химических характеристик
	Анализ механических характеристик

На основе данных, представленных в таблице 5 и 6, можно говорить о том, что разработка сухих биоэлектродов на основе восстановленного оксида графена поможет повысить конкурентоспособность в реализации нового технического продукта. Разработанные биоэлектроды способны к длительному снятию данных ЭКГ и не требуют геля и подготовки кожи.

4.2.2 Организационная структура проекта

В таблице 7 приведена информация о рабочей группе проекта, ролях, функциях и трудозатратах каждого.

Таблица 7 – Рабочая группа проекта

Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, день
Научный руководитель	Постановка задачи и целей проекта, консультирование исполнителей проекта, участие в обсуждениях по результатам работы, промежуточная проверка достигнутых результатов	36
Исполнитель по проекту	Обзор литературы о существующих электродах, материалах для их изготовления; оценка их недостатков и преимуществ; исследование свойств углеродных материалов и оксида графена; участие в обсуждениях по результатам работы	105
ИТОГО:		141

В данной таблице можно увидеть, какие функции в проекте выполняют научный руководитель и исполнитель, и какое количество дней было потрачено на выполнение проекта.

Планирование этапов работ по выполнению НИР включает в себя составление перечня этапов и работ, а также распределение исполнителей по всем видам работ (Таблица 8).

Таблица 8 – Календарный план проекта

Код работы	Вид работы	Длительность, дни	Дата начала	Дата окончания	Исполнители
------------	------------	-------------------	-------------	----------------	-------------

(из ИСР)			работ	работ	
1	Постановка задачи	4	3.09.2018	6.09.2018	НР, И
2	Обзор литературы	55	7.09.2018	19.09.2018	И
			1.11.2018	14.11.2019	
			8.04.2019	21.04.2019	
			10.10.2019	23.10.2019	
3	Составление плана работ	5	10.10.2018	15.10.2018	НР, И
4	Проведение экспериментов	91	15.10.2018	30.10.2018	И
			14.01.2019	22.01.2019	
			18.03.2019	6.04.2019	
			12.09.2019	8.10.2019	
			6.11.2019	25.11.2019	
5	Анализ результатов	49	4.12.2018	24.12.2019	И
			6.05.2019	18.05.2019	
			11.12.2019	26.12.2019	
6	Обсуждение результатов	10	15.12.2019	25.12.2019	НР, И
7	Оформление расчетно-пояснительной записки	10	5.03.2020	15.03.2020	И
8	Сдача разработки и отчета о работе	1	30.05.2020	31.05.2020	И

4.3 Бюджет научного исследования

Планирование бюджета научного исследования производится путем составления калькуляции по отдельным статьям затрат всех видов необходимых ресурсов

4.3.1 Сырье, материалы, специальное оборудование, покупные изделия

Стоимость всех видов материалов, необходимых для выполнения работ, формируется исходя из стоимости приобретения и платы за транспортировку (в данной работе 5%) (Таблица 9).

Таблица 9 – Сырье, материалы, комплектующие изделия

Наименование	Кол-во	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
Оксид графена	1	28 000	28 000
ПЭТ	1	943	943
Предметное стекло	3	140	420
Расходные материалы	12	148	1 776
Канцелярские товары	8	312	2 496
Ноутбук HP 14s-dq1020ur 14" FHD/ Core i5-1035G1/ 8GB	1	41 160	41 160
Всего за материалы			74 795

Транспортно-заготовительные расходы	3 740
Итого	78 535

4.3.2 Основная заработная плата

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 –30 % от тарифа или оклада.

$$C_{ЗП} = З_{осн} + З_{доп}, \quad (3)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата;

$З_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p \quad (4)$$

где T_p — продолжительность работ, выполняемых научно- техническим сотрудником, раб. дн;

$З_{дн}$ — среднедневная заработная плата сотрудника, руб., рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d} \quad (5)$$

где $З_m$ — месячный должностной оклад работника, руб.;

M — количество месяцев работы без отпуска в течение года, 10,4;

F_d — действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (примем для научного руководителя $F_d = 95$, для инженера $F_d = 87$)

Месячный оклад работника рассчитывается как:

$$З_м = З_б \cdot k_p \quad (6)$$

где $З_б$ – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3;

k_p – районный коэффициент, равный в Томске 1,3.

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 10.

Таблица 10 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$З_б$, руб	k_p	$З_м$, руб	$З_{дн}$, руб	T_p , раб. дни	$З_{осн}$, руб
Научный руководитель	36800	1,3	47840	5237,2	36	188539,2
Инженер	9983	1,3	12997,9	1553,8	105	163149

4.3.3 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде. Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы работников, непосредственно участвующих в выполнении проекта:

$$З_{доп} = k_{доп} \cdot З_{осн}, \quad (7)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы, равный 0,3.

В таблице 11 приведен расчет основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 11 – Заработная плата исполнителей НИР

Заработная плата	Научный руководитель	Инженер
Основная заработная плата	188539,2	163149
Дополнительная заработная плата	56561,7	48944,7
Заработная плата	245100,9	212093,7

исполнителей		
Итого	457194,6	

4.3.4 Отчисления на социальные нужды

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников. Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}), \quad (8)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды, равный 30,2 % от заработной платы (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

$$З_{внеб} = 0,3 \cdot 457194,6 = 146302,3 \text{ руб.}, \quad (9)$$

4.3.5 Накладные расходы

Коэффициент накладных расходов составляют 80-100% от суммы основной и дополнительной заработной платы работников, непосредственно участвующих в выполнении проекта.

Накладные расходы рассчитываются по следующей формуле:

$$З_{накл} = k_{накл} \cdot (З_{осн} + З_{доп}), \quad (10)$$

где $k_{накл}$ – коэффициент накладных расходов.

$$З_{накл} = 0,8 \cdot 457194,6 = 365755,7 \text{ руб.}, \quad (11)$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости научно-исследовательской работы (таблица 12).

Таблица 12 – Калькуляция плановой себестоимости НИР

Наименование статей затрат	Сумма, руб
Сырье, материалы, комплектующие изделия, специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	78535
Основная заработная плата	351688,2
Дополнительная заработная плата	105505,7
Отчисления на социальные нужды	146302,3
Накладные расходы	365755,7
Итого себестоимость НИР	1047787

Таким образом, на основании полученных данных по отдельным статьям затрат, себестоимость научно-исследовательской работы составила 1047787 рублей.

4.3.6 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}}, \quad (12)$$

где I_{Φ}^p – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (13)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

I_m – весовой коэффициент i-го параметра;

I_m – балльная оценка i-го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности проведен в форме таблицы 13.

Таблица 13 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерий	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2	I_t п	$I_{ан}$ 1	$I_{ан}$ 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	4	3	2	0,4	0,3	0,2
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	5	4	3	0,7 5	0,6	0,45
3.	0,1	4	3	3	0,4	0,3	0,3

Помехоустойчивость							
4. Энергосбережение	0,25	4	4	3	1	1	0,75
5. Надежность	0,3	5	4	3	1,5	1,2	0,9
6. Материалоемкость	0,1	3	4	4	0,2	0,4	0,4
ИТОГО	1	25	21	23	4,2 5	3,8	3

Из таблицы 13 видно, что интегральный показатель ресурсоэффективности текущего проекта больше, чем у предлагаемых аналогов. Таким образом, биоэлектрод на основе ВОГ является более ресурсоэффективной разработкой, относительно имеющихся на рынке аналогов.

Вывод по разделу 4

Данный раздел помог рассчитать все необходимые для данного исследования расходы, включая материальные затраты, заработная плата, страховые отчисления во внебюджетные фонды.

Данное исследование может помочь в развитии электродов для снятия сигналов ЭКГ. Разработанные биоэлектроды позволят проводить длительный мониторинг, что сейчас является невозможным, также данные электроды просты в изготовлении и не требуют использование геля и предварительной подготовки кожи. Данное исследование позволит внести большой вклад в развитие медицины в направлении электрокардиографии.

В ходе выполнения работы были достигнуты все поставленные цели и решены необходимые для этого задачи. Было проведено планирование научно-

технических работ, была рассчитан бюджет НТИ, который составил 1047787 рублей.

Таким образом, подводя итоги данного раздела, хочется отметить, что предложенный исследовательский проект актуален в настоящее время, имеет научную новизну. Также планируемый проект является экологичным, энергоэффективным и экономически эффективным.

Для выполнения данного проекта необходимо 141 дней. С учетом выходных дней и длительности рабочего дня работа может быть выполнена за 8-9 месяцев.

Исходя из расчетов выше (затраты на проект, оценка сравнительной эффективности), данная разработка является дешевле и эффективней на сегодняшний момент. Используемые устройства достаточно надежны для долгой эксплуатации.

5 Социальная ответственность

В современных условиях труда для снижения производственного травматизма и профессиональной заболеваемости важным является внедрение системы целенаправленных действий по защите и охране труда на всех стадиях производственного процесса.

В этом разделе рассмотрены вопросы, связанные с охраной труда в лаборатории №204 и 313 Научного парка ТПУ, а также аудиторий Института науки плазмы и техники им. Лейбница, г. Графсвальд, Германия, правила эксплуатации помещения при возникновении опасных ситуаций. Также проведен анализ вредных и опасных факторов и их воздействие на исследователя, а также приведены методы обеспечения безопасности, как для лаборатории, так и для организации в целом.

Научно-исследовательская работа представляет собой исследование влияние различных сред и механических воздействий на проводимость и другие электрические свойства электродов из восстановленного оксида графена, а также работа с гидрогелями и плазмой. Данная тема является крайне актуальной, так как существует необходимость проводить мониторинг показателей человека. Существующие электроды не позволяют это сделать, потому что они теряют свои свойства при нахождении на коже, а также требуют использование геля.

Экспериментальная часть производится с использованием прибора Энцефалан, при помощи которого контролируется проводимость и контактное сопротивление электродов. Управление данным прибором производится при

помощи компьютера. Для полимерования мономеров используется источник плазмы HelixJet. Согласно ГОСТ 12.1.005 – 88 данные работы принадлежат к разряду легких, но носит характер высокой умственной и нервно-психологической нагрузки.

5.1 Производственная безопасность

Объектами исследования являются электроэнцефалограф-анализатор «Энцефалан» и источник плазмы HelixJet. Вредные и опасные факторы, которые могут возникнуть при работе с данными устройством представлены в таблице 1.

Таблица 14 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы при выполнении работ.

Наименование видов работ	Тип воздействия	Воздействующие факторы	Нормативные документы
Проведение измерений на приборе «Энцефалан» Восстановление оксида графена лазером Обработка результатов на ЭВМ Полимеризация гидрогеля плазмой	Вредные	1.Недостаток естественного света	СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение.
		2.Недостаточная освещенность рабочей зоны	
		3.Повышенный уровень электромагнитных излучений	ГОСТ 12.1.045-84 ССБТ. Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля.
		4.Микроклимат в помещении	СанПиН 2.2.4.548-96
		5.Наличие УФ и ИК излучения	СН 4557-88 Санитарные нормы ультрафиолетового

			излучения в производственных помещениях ГОСТ 12.4.123-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ)
		6.Повышенный уровень шума	СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.
	Опасные	1.Поражение электрическим током	ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.
		2.Лазерное излучение	СанПиН 5804-91 Санитарные нормы и правила устройства и эксплуатации лазеров

5.2 Анализ выявленных вредных и опасных факторов:

5.2.1 Вредные факторы:

Недостаток естественного света и недостаточная освещенность рабочей зоны

Искусственное освещение должно обеспечивать в помещении освещенность, позволяющую выполнять операции, наладку оборудования без производственных дефектов и травматизма, возникающих по причине недостаточной освещенности. Недостаточная освещенность является вредным фактором при выполнении исследовательских работ, требующих особую

точность. При работе в таких условиях сначала происходит перенапряжение глаз, которое впоследствии может вызвать ухудшение зрения. В этом случае требуется привлечение дополнительных источников света, в частности настольных ламп.

Освещение в недостаточной степени может привести к напряжению зрения, ослаблению внимания и наступлению преждевременной утомленности. Слепление, резь в глазах и раздражение могут быть вызваны чрезмерно ярким освещением. Свет на рабочем месте может создать сильные тени или отблески, а также дезориентировать работающего. Основным документом, регламентирующим нормы освещенности, является СП 52.13330.2011.

Согласно СНиП 23-05-95 в лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом эксперимента при постоянном нахождении людей в помещении освещенность при системе общего освещения не должна быть ниже 150 лк.

При выполнении работ рекомендуется совмещенное освещение. Естественное освещение является для человека физиологически необходимым и наиболее благоприятным. Однако оно не может в полной мере обеспечить его нормальную жизнедеятельность. Из-за этого дополнения к нему необходимо искусственное освещение. Целесообразнее использовать комбинированное искусственное освещение, так как при таком освещении происходит равномерное распределение света по всей площади и дает возможность выделить необходимые объекты или зоны. Согласно СП 52.13330.2011 качестве источника света в лаборатории рекомендуется использовать газоразрядные лампы низкого давления белой цветности. Коэффициент пульсации ламп K_p не должен превышать 20%. Коэффициент естественного освещения (КЕО) при совмещенном освещении равен 3 % при верхнем или комбинированном освещении и 1 % при боковом освещении.

Таблица 15 – Нормы освещенности

Разряды работы	Характер работ, выполняемых в помещении	Нормы к.е.о. в %
----------------	---	------------------

	Виды работ по степени точности	Размер объекта, мм	При верхнем и комбинированном освещении	При боковом освещении
I	Особо точные работы	0,1 и менее	10	3,5
II	Работы высокой точности	Более 0,1 до 0,3	7	2
III	Точные работы	Более 0,3 до 1	5	1,5
IV	Работы малой точности	Более 1 до 10	3	1
V	Грубые работы	Более 10	2	0,5
VI	Работы, требующие общего наблюдения за ходом производственного процесса	-	1	0,25

Коэффициент пульсации освещенности Кп (%) в научно-технических лабораториях должен составлять не более 10 – 15%. [СП 52.13330.2016]

Величина минимальной освещенности устанавливается по характеристикам зрительной работы, которую определяют наименьшим размером объекта различения, контрастности объекта с фоном и характеристикой фона. Различают шесть разрядов работы в зависимости от вида работы по степени точности. Зрительная работа, производимая в помещении, относится к 3-му разряду, т.е. к разряду точных работ в соответствии с СП 52.13330.2016 освещение в этом помещении при системе общего освещения не должна быть ниже 150 лк.

Для расчета общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности будем выполнять методом коэффициента светового потока. Длина помещения $A = 6,5$ м, ширина $B = 5,2$ м, высота $H = 3.5$ м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 1$ м. В соответствии с СП 52.13330.2016 и разрядом работы необходимо обеспечить освещенность 200 лк.

Рассчитаем площадь помещения

$$S = A \cdot B = 6 \cdot 5 = 30 \text{ м}^2$$

где A – длина помещения, м;

B – ширина помещения, м.

Коэффициент отражения побеленных стен с окнами без штор $\rho_c = 50\%$, побеленного потолка $\rho_{\Pi} = 70\%$. Также необходимо учитывать возможность загрязнения светильников и заложить в расчет коэффициент запаса, который равен $K_3 = 1,5$ для помещений с малым выделением пыли. В помещении установлены люминесцентные лампы, для которых коэффициент неравномерности равен $Z = 1,1$.

Для расчета выберем лампу ЛД-40 со световым потоком 2300 лм и мощностью 40 Вт. Также выберем светильник типа ОД – 2-40 с двумя лампами, размерами 1230*266 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , примем ее равной 1,2. Расстояние светильников от перекрытия $h_c = 0,3$ м.

Определим высоту светильника над рабочей поверхностью

$$h = h_n - h_p = 3,5 - 1 = 2,5 \text{ м.}$$

где h_n – высота светильника над полом, которая для двухламповых светильников ОДОР должна быть не меньше 3,5 м,

h_p – высота рабочей поверхности над полом.

Высота светильников над рабочей поверхностью равна

$$h = H - h_p - h_c = 3,5 - 1 - 0,3 = 2,2 \text{ м.}$$

Определим расстояние между соседними светильниками или рядами

$$L = \lambda \cdot h = 1,2 \cdot 2,2 = 2,64 \text{ м.}$$

Число рядов светильников в помещении

$$N_b = \frac{B}{L} = \frac{5}{2,64} \approx 2$$

Число светильников в ряду

$$N_a = \frac{A}{L} = \frac{6}{2,64} \approx 2$$

Общее число светильников

$$N = N_a \cdot N_b = 2 \cdot 2 = 4$$

Определим расстояние крайних светильников и рядов до стены

$$l = \frac{L}{3} = \frac{2,64}{3} = 0,9 \text{ м}$$

На рисунке 22 изображен план помещения и размещения светильников, светильники расположены в 2 ряда, по 2 светильника в каждом ряду.

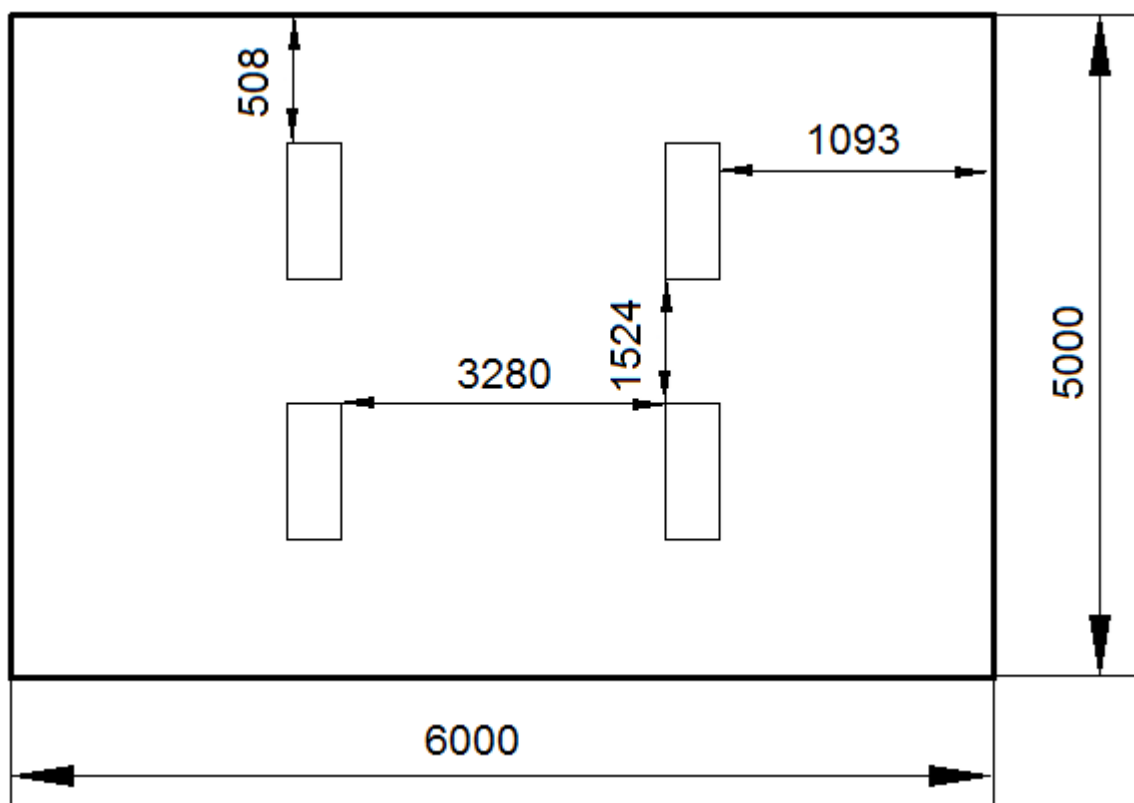


Рисунок 22 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

Согласно «Практикум БЖД 2009» равномерность освещения обеспечивает размеры от крайних светильников до стен = $L/3$.

Рассчитаем расстояния между светильниками:

$$6000 = L_1 + 2/3 \cdot L_1 + 2 \cdot 266;$$

$$5000 = L_2 + 2/3 \cdot L_2 + 2 \cdot 1230;$$

$$L_1 = 3280,8 \text{ мм}$$

$$L_2 = 1524 \text{ мм}$$

$$L_1/3 = 1093 \text{ мм}$$

$$L_2/3 = 508 \text{ мм}$$

Рассчитаем индекс помещения

$$i = \frac{A \cdot B}{h \cdot (A + B)} = \frac{6 \cdot 5}{2,2 \cdot (5 + 6)} = 1,2$$

Коэффициент использования светового потока, показывающий какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность, для светильников типа ОДОР с люминесцентными лампами при $\rho_c = 50\%$ и $\rho_{\Pi} = 70\%$ равен $\eta = 0,45$.

Потребный световой поток группы люминесцентных ламп светильника

$$\Phi_{\Pi} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot Z \cdot K_3}{N \cdot \eta} = \frac{150 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{8 \cdot 0,45} = 2062$$

Сделаем проверку выполнения условия

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\Pi}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% \leq 20\%$$

$$\frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\Pi}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100 = 10,35\%$$

Таким образом, проверка удовлетворяет условиям, значит расчет выполнен верно.

Повышенный уровень электромагнитных излучений

Влияние электромагнитных полей на тело человека проявляется в ряде негативных последствий для организма в целом, а также отдельных его составляющих.

Последствия такого воздействия зависят от целого ряда внешних и внутренних факторов. С увеличением интенсивности влияния, такие изменения могут выражаться как на клеточном, системном или даже организменном уровнях.

В наибольшей степени страдает нервная система, а также сердечно-сосудистая. Сначала возникают такие признаки, как головная боль и головокружение, общая слабость, нарушение сна и т.д. Страдает давление,

изменения также проявляются в увеличении или уменьшении артериального давления. Далее следует замедление пульса, боли в сердце (могут сопровождаться тахикардией или брадикардией), выпадение волос и ломкость ногтевых пластин. На ранних стадиях поражения последствиями электромагнитного излучения, носят обратимый характер. Есть возможность избавиться от таких последствий путем прекращения воздействия негативного фактора, а также после проведения симптоматической терапии.

При работе за установкой источником электромагнитных волн является дисплей компьютера и непосредственно установка рамановского спектрометра. Монитор компьютера излучает в рентгеновской, ультрафиолетовой и инфракрасной областях, а также в других длинах волн. В таблице 16 представлены предельно-допустимые нормы электромагнитного поля в соответствии с СанПиНом 2.2.2/2.4.1340-03.

Таблица 16 – Предельно-допустимые нормы ЭМП

Напряженность электрического поля	
в диапазоне частот 5 Гц — 2 кГц, E1	25 В/м
в диапазоне частот 2 кГц — 400 кГц, E2	2,5 В/м
Плотность магнитного потока	
в диапазоне частот 5 Гц — 2 кГц, B1	250 нТл
в диапазоне частот 2 кГц — 400 кГц, B2	25 нТл
Электромагнитное излучение	
при напряженности эл.маг. поля 10 мкpВт/см ²	время контакта – 8 часов
при напряженности эл.маг. поля 10-100 мкpВт/см ²	время контакта не более 2 часов
при напряженности эл.маг. поля 100-1000 мкpВт/см ²	время контакта не более 20 минут
Для населения	1 мкpВт/см ²

Для защиты о ЭМИ используют защиту расстоянием, временем, экранирование, также используется спецодежда, экранирующий головной убор и специальная обувь с электропроводящей подошвой или выполненная целиком из электропроводящей резины.

Производственный шум

Вентиляция производственных помещений предназначена для уменьшения запыленности, задымленности и очистки воздуха от вредных выделений производства, а также для сохранности оборудования. Она служит одним из главных средств оздоровления условий труда, повышения производительности и предотвращения опасности профессиональных заболеваний. Система вентиляции обеспечивает снижение содержания в воздухе помещения пыли, газов до концентрации, не превышающей ПДК. Проветривание помещения проводят, открывая форточки. Проветривание помещений в холодный период года допускается не более однократного в час, при этом нужно следить, чтобы не было снижения температуры внутри помещения ниже допустимой. Воздухообмен в помещении можно значительно сократить, если улавливать вредные вещества в местах их выделения, не допуская их распространения по помещению. Для этого используют приточно-вытяжную вентиляцию. Кратность воздухообмена не ниже 3.

Предельно допустимый уровень (ПДУ) шума - это уровень фактора, который при ежедневной (кроме выходных дней) работе, но не более 40 часов в неделю в течение всего рабочего стажа, не должен вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений. Соблюдение ПДУ шума не исключает нарушения здоровья у сверхчувствительных лиц.

Допустимый уровень шума ограничен ГОСТ 12.1.003-83 и СанПиН 2.2.4/2.1.8.10-32-2002. Максимальный уровень звука постоянного шума на

рабочих местах не должно превышать 80 дБА. В нашем случае этот параметр соответствовал значению 75 дБА.

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть СКЗ и СИЗ.

СКЗ

- устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;
- изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения;
- применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения;

СИЗ

- применение спецодежды, спецобуви и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

Наличие УФ и ИК излучения

Ультрафиолетовое излучение – это электромагнитное излучение в оптической области, примыкающее со стороны коротких волн к видимому свету и имеющее длины волн в диапазоне (1 – 400) нм.

Естественным источником ультрафиолетового излучения является солнце, искусственными – газоразрядные источники света, ртутно-кварцевые лампы, электрические дуги, лазеры и др.

Длительное воздействие больших доз ультрафиолетового излучения может вызвать кожные заболевания, головную боль, тошноту, повышенную утомляемость, нервное возбуждение, повышение температуры тела, заболевания глаз и др.

Ультрафиолетовое излучение с длиной волны менее 0,32 мкм, воздействуя на глаза, вызывает заболевание, называемое электроофтальмией.

Заболевание сопровождается обильным слезотечением, а иногда светобоязнью и поражением роговицы.

Для защиты от ультрафиолетового излучения применяются противосолнечные экраны, которые могут быть химическими (химические вещества и покровные кремы, содержащие ингредиенты, поглощающие ультрафиолетовое излучение) и физические (различные преграды, отражающие, поглощающие или рассеивающие лучи).

СКЗ и СИЗ

СКЗ – экраны из асботкани или любого другого непрозрачного и не вспыхивающего от брызг электросварки материала.

СИЗ – щитки из фибры с «фартуком» и затемненным стеклом.

Диапазон длин волн инфракрасного излучения лежит в пределах (0,76-420) мкм.

Источниками инфракрасных излучений в производственных условиях являются открытое пламя, расплавленный и нагретый металл, нагретые поверхности оборудования, стен, печей и их открытые проемы, источники искусственного освещения, различные виды сварки и плазменной обработки и др.

Воздействие теплового облучения на организм человека зависит от длины волны и интенсивности потока излучения, величины облучаемого участка тела, длительности облучения, угла падения тепловых лучей, вида одежды человека.

В зависимости от длины волны изменяется проникающая способность инфракрасного излучения. Наибольшую проникающую способность имеет коротковолновое инфракрасное излучение (0,76–1,4 мкм), которое способно проникать на глубину нескольких сантиметров в ткани человеческого тела, и, поглощаясь кровью и подкожной жировой клетчаткой, вызывает повышение их температуры. Инфракрасные лучи длинноволнового диапазона задерживаются в поверхностных слоях кожи.

Большая проникающая способность коротковолнового инфракрасного излучения вызывает непосредственное воздействие на жизненно важные органы человека (мозговые оболочки, мозговую ткань, легкие, почки и другие). Длительное облучение такими лучами глаз ведет к помутнению хрусталика (профессиональной катаракте). Инфракрасное излучение вызывает также в организме человека различные биохимические и функциональные изменения.

При воздействии на глаза наибольшую опасность представляет коротковолновое инфракрасное излучение, последствием воздействия которого является появление инфракрасной катаракты.

Потенциальный риск облучения оценивается по величине плотности потока энергии инфракрасного излучения. Эта же величина используется для нормирования допустимой интенсивности излучения на рабочих местах, которая не должна превышать 350 Вт/м².

Способами защиты от инфракрасных излучений являются: теплоизоляция горячих поверхностей, охлаждение теплоизлучающих поверхностей, удаление работника от источника теплового излучения (автоматизация и механизация производственных процессов, дистанционное управление), применение аэрации, воздушного душирования, экранирования источника излучения, также применением средств индивидуальной защиты.

В качестве средств индивидуальной защиты применяются: спецодежда из хлопчатобумажной ткани с огнестойкой пропиткой, спецобувь для защиты от повышенных температур, защитные очки со стеклами-светофильтрами из желто-зеленого или синего стекла, или из стекла с напылением 20 мкм пленки из золота или олова.

Микроклимат в помещении

Микроклимат производственных помещений – это климат внутренней среды этих помещений, который определяется действующими на организм

сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха, а также температуры окружающих поверхностей.

В зависимости от условий микроклимата в организме человека происходят изменения ряда функций систем и органов, принимающих участие в терморегуляции — в системе кровообращения, нервной и пототделительной системах. При длительном пребывании в неблагоприятных микроклиматических условиях, с постоянным напряжением терморегуляции, возможны стойкие изменения физиологических функций организма — нарушение деятельности сердечно-сосудистой системы, угнетение центральной нервной системы, нарушение водно-солевого обмена.

Параметры микроклимата могут меняться в широких пределах, в то время как необходимым условием жизнедеятельности человека является поддержание постоянства температуры тела благодаря терморегуляции, т.е. способности организма регулировать отдачу тепла в окружающую среду. Принцип нормирования микроклимата — создание оптимальных условий для теплообмена тела человека с окружающей средой.

Оптимальные микроклиматические условия обеспечивают общее и локальное ощущение теплового комфорта в течение 8-часовой рабочей смены, не вызывают отклонений в состоянии здоровья и создают предпосылки для высокой работоспособности.

Для обеспечения комфортных условий используются как организационные методы (рациональная организация проведения работ в зависимости от времени года и суток, чередование труда и отдыха), так и технические средства (вентиляция, кондиционирование воздуха, отопительная система).

Нормы оптимальных и допустимых метеорологических условий устанавливает СанПиН 2.2.4.548-96. Работа, относящаяся к инженерам — разработчикам, относится к категории 1а - работа с интенсивностью энергозатрат до 120 ккал/ч (до 139 Вт), производимая сидя и сопровождающаяся незначительным физическим напряжением.

Одними из основных мероприятий по оптимизации микроклимата и состава воздуха в производственных помещениях являются обеспечение надлежащего воздухообмена и отопления, тепловая изоляция нагретых поверхностей оборудования.

Таблица 17 – Оптимальные параметры микроклимата

Температура воздуха, °С	Влажность, % относит.	Скорость движения воздуха, м/с
19-22	40-60	0,2

Таблица 18 – Допустимые параметры микроклимата

Температура воздуха, °С	Влажность, % относит.	Скорость движения воздуха, м/с
15-28	20-80	0,5

Помещение, в котором проводились эксперименты можно отнести ко второй категории: помещения, в которых люди заняты умственным трудом, учебой. Для данной категории оптимальная температура воздуха в холодный период года составляет 19-21 °С, а допустимая 18-24 °С. Оптимальная относительная влажность в таком помещении должна быть равна 45-30 %, а допустимая не должна превышать 60 %. В теплый период времени оптимальная температура воздуха 23-25 °С, а допустимая 18-28 °С. Влажность же должна соответствовать 60-30 %, но не превышать 65 %.

5.2.2 Опасные факторы:

Поражение электрическим током

Данный фактор относится к опасным факторам, так как он может принести тяжкий вред здоровью человека. Лаборатория, в которой проводились измерения имеет большое количество аппаратуры, осуществляющей работу при помощи однофазного электрического тока напряжением 220 В. Однако данная лаборатория относится к помещениям без повышенной опасности, ввиду отсутствия таких воздействующих факторов как: высокая температура;

повышенная влажность; токопроводящая пыль; металлические, земляные, железобетонные и другие токопроводящие полы.

Величина измерения сопротивления заземления - Ом и оно должно быть минимально низким по значению. Идеальным случаем считается, если величина будет нулевая, это означает при пропускании "вредных" электротоков какое-либо сопротивление отсутствует, что гарантирует полное поглощение их землей. Так как достигнуть идеала практически невозможно, то вся электроника и электрооборудование создаются на основе некоторых нормированных величин сопротивления заземления равно 60, 30, 15, 10, 8, 4, 2, 1 и 0,5 Ом.

Безопасные номиналы: $I=0,1$ А; $U = (12-36)$ В; $R_{\text{заземления}} = 4$ Ома.

Все влияющие на человека факторы при работе за данными установками можно разделить на 2 группы:

1. Физические: электрический ток, электромагнитное освещение и освещенность.
2. Психофизиологические: физические перегрузки и нервнопсихические перегрузки.

В результате действия электрического тока на организм возникают различные нарушения его жизнедеятельности вплоть до полной остановки сердца и угнетения работы легких. От сочетания характеристик электрического тока зависят его повреждающие возможности в конкретных условиях.

Факторы, влияющие на исход поражения электрическим током:

1. Сила тока.
2. Род тока (постоянный или переменный). Постоянный ток напряжением до 300-500 В менее опасен, чем переменный, но при большем напряжении постоянного тока опасность получить от него смертельную травму значительно возрастает (при более высоких значениях постоянный ток более опасен вследствие его электролитического действия). Возможности травмирования у переменного и постоянного тока напряжением в 500 В примерно равные.

3. Частота электрического тока. Опасность действия тока снижается с увеличением его частоты. При частоте переменного тока от 40 до 60 Гц опасность смертельного повреждения наибольшая. При значительном увеличении частоты тока, например, до 10 000 Гц и выше, даже при большом напряжении (1500 В) и силе тока 2-3 ампера повреждения не возникают.

4. Продолжительность действия тока. При длительном действии электрического тока из – за потовыделения снижается сопротивление кожи человека.

5. Путь электрического тока. Наиболее опасно, когда ток проходит через жизненно важные органы.

6. Сопротивление тела человека и его отдельных частей различно. Например, при снятом роговом слое кожи, сопротивление внутренних органов не превышает 800 Ом. Нормальная сухая кожа имеет сопротивление 10 – 100 кОм, влажная – 1000 Ом. Принято считать, что сопротивление тела человека равно 1000 Ом.

7. Состояние кожных покровов лиц, употреблявших этиловый алкоголь, способствует поражению электрическим током.

8. Индивидуальные свойства человеческого организма. Здоровые и физически крепкие люди легче переносят воздействие электрического тока, чем больные и ослабленные. Менее устойчивы к воздействию электрического тока дети, пожилые люди.

9. Имеет значение и площадь контакта человека с токоведущими частями.

10. Риск поражения электрическим током и тяжесть последствий увеличиваются, к примеру, во влажной среде, во время дождя или снегопада. Опасные напряжения. При содержании влаги 60 – 70%, или в помещении с железными или бетонными полами, если существует вероятность одновременного касания корпуса и пола – это помещение с повышенной опасностью.

СИЗ, предназначенные для защиты человека от воздействия тока, принято частично или полностью изготавливать из материалов, которые его не проводят (из резины, фарфора, дерева с особой пропиткой). Существуют коллективные и индивидуальные средства защиты в электроустановках.

К коллективным относятся:

- защитные ограждения;
- заземление, зануление и отключение корпусов электрооборудования, которые могут быть под напряжением;
- применение безопасного напряжения 12-36 В;
- предупредительные плакаты (их принято вывешивать у опасных мест);
- автоматические воздушные выключатели.

Индивидуальные средства индивидуальной защиты от электрического тока разделяются на основные и дополнительные.

Основные — эти средства индивидуальной защиты в электроустановках выдерживают непосредственный контакт с предметами под напряжением в течение длительного времени. Поэтому их применяют при проведении электромонтажных работ без обесточивания электроустройств от сети.

Также, в зависимости от напряжения в сети, выделяют два типа условий, в которых используются средства индивидуальной защиты электрика: до 1000 В и свыше 1000 В. Такая же классификация применяется и к дополнительным средствам.

Основные средства индивидуальной защиты электромонтера до 1000 В:

- диэлектрические перчатки;
- изолирующие штанги;
- изолирующие и электроизмерительные клещи;
- слесарно-монтажный инструмент с изолирующими рукоятками;
- указатели напряжений.

Лазерное излучение

Отличительными особенностями лазерных излучений являются монохроматичность излучения, когерентность излучения, острая направленность луча. Эти свойства позволяют с помощью лазера на сравнительно малой площади получать исключительно большие плотности энергии. Именно благодаря этому лазеры используются для обработки материалов – резание, сверление отверстий в металлах, сверхтвердых материалах, кристаллах, пайка, точечная сварка и др.

Лазеры генерируют электромагнитное излучение с длиной волны (0,2-1000) мкм. Этот диапазон с точки зрения биологического воздействия на человека принято подразделять на четыре области: ультрафиолетовую, видимую, ближнюю инфракрасную и дальнюю инфракрасную.

Опасные и вредные производственные факторы, возникающие при работе лазера, подразделяют на основные и сопутствующие.

К основным относятся собственно лазерное излучение и паразитные излучения (отраженное и рассеянное).

К сопутствующим относятся факторы, которые возникают при эксплуатации лазеров (шум, вредные вещества и т.п.).

Воздействие лазерного излучения на организм человека носит сложный характер и обусловлено как непосредственным действием излучения на облучаемые ткани, так и вторичными явлениями, выражающимися в различных изменениях, возникающих в организме в результате облучения. Различают термическое и нетермическое действие лазерных излучений.

Поражающее действие лазерного излучения зависит от его мощности (или плотности энергии), длины волны излучения, длительности времени воздействия, биологических и физико-химических особенностей облучаемых тканей и органов. Наиболее биологически активно ультрафиолетовое излучение, которое вызывает фотохимические реакции в биологических средах.

Особенно чувствительны к воздействию лазерного излучения глаза человека. Повреждение глаз возникает от попадания как прямого, так и

отраженного лазерного луча, даже если отражающая поверхность не является зеркальной.

По степени опасности лазерного излучения для обслуживающего персонала лазеры разделены на четыре класса:

класс I (безопасные) – выходное излучение не опасно для глаз и кожи;

класс II (малоопасные) – для глаз опасно прямое или зеркально отраженное излучение;

класс III (среднеопасные) – для глаз опасно прямое, зеркально отраженное, а также диффузно отраженное излучение на расстоянии 10 см от отражающей поверхности и (или) для кожи прямое и зеркально отраженное излучение;

класс IV (высокоопасные) – для кожи опасно диффузно отраженное излучение на расстоянии 10 см от отражающей поверхности.

Лазерная безопасность обеспечивается совокупностью инженерно-технических, санитарно-гигиенических и организационных мер, а также планировочными решениями. Принятие тех или иных мер лазерной безопасности в первую очередь определяется классом лазера.

Размещение лазеров разрешается только в специально оборудованных помещениях. Стены, потолок должны иметь матовую поверхность, все предметы, за исключением специальной аппаратуры, не должны иметь зеркальных поверхностей.

Экраны и ограждения должны изготавливаться из материалов с наименьшим коэффициентом отражения, быть огнестойкими и не выделять токсических веществ при воздействии на них лазерного излучения.

К средствам индивидуальной защиты, обеспечивающим безопасные условия труда при работе с лазерами, относятся специальные очки, щитки, маски, обеспечивающие снижение облучения глаз до предельно допустимых уровней. В зависимости от длины волны лазерного излучения в противолазерных очках используются оранжевые, сине-зеленые или бесцветные стекла. При этом средства индивидуальной защиты применяются только в тех

случаях, когда средства коллективной защиты не позволяют обеспечить требования санитарных норм.

5.3 Пожарная безопасность

Пожарная безопасность предусматривает обеспечение безопасности людей и сохранения материальных ценностей предприятия на всех стадиях его жизненного цикла. Основными системами пожарной безопасности являются системы предотвращения пожара и противопожарной защиты, включая организационно-технические мероприятия.

Таблица 19 – Категории помещений

Категория помещения	Характеристика веществ и материалов, находящихся в помещении
А – повышенная взрывопожароопасность	Горючие газы, легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки не более 28 °С в таком количестве, что могут образовывать взрывоопасные парогазовоздушные смеси, при воспламенении которых развивается расчетное избыточное давление взрыва в помещении, превышающее 5 килопаскалей, и (или) вещества и материалы, способные взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом, в таком количестве, что расчетное избыточное давление взрыва в помещении превышает 5 кПа.
Б – взрывопожароопасность	Горючие пыли или волокна, легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки более 28 °С, горючие жидкости в таком количестве, что могут образовывать взрыво-опасные пылевоздушные или паровоздушные смеси, при воспламенении которых развивается расчетное избыточное давление взрыва в помещении, превышающее 5 кПа.
В1-В4 – пожароопасность	Горючие и трудногорючие жидкости, твердые горючие и трудногорючие вещества и материалы (в том числе пыли и волокна), вещества и материалы, способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с

	другом только гореть, при условии, что помещения, в которых они находятся (обращаются), не относятся к категории А или Б.
Г – умеренная пожароопасность	Негорючие вещества и материалы в горячем, раскаленном или расплавленном состоянии, процесс обработки которых сопровождается выделением лучистого тепла, искр и пламени, и (или) горючие газы, жидкости и твердые вещества, которые сжигаются или утилизируются в качестве топлива.
Д – пониженная пожароопасность	Негорючие вещества и материалы в холодном состоянии.

Пожарная профилактика – комплекс организационных и технических мероприятий, направленных на обеспечение безопасности людей, на предотвращение пожара, ограничение его распространения, а также на создание условий для успешного тушения пожара. Успех борьбы с пожаром во многом зависит от его своевременного обнаружения и быстрого принятия мер по его ограничению и ликвидации.

Помещение, в котором осуществляется процесс изготовления изделия, по взрывопожарной и пожарной опасности относится к категории «В»: негорючие вещества и материалы находятся в холодном состоянии.

Тем не менее, никогда не стоит забывать об опасности возникновения пожара. Среди организационных и технических мероприятий, осуществляемых для устранения возможности пожара, выделяют следующие меры:

- использование только исправного оборудования;
- проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;
- назначение ответственного за пожарную безопасность помещения;
- отключение электрооборудования, освещения и электропитания по окончании работ;
- курение в строго отведенном месте;
- содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

В зависимости от своего прямого назначения и предполагаемого класса пожара все огнетушители условно можно разделить на пять видов:

1. Жидкостные, или водные виды огнетушителей представляют собой противопожарные средства, предназначенные для тушения пожаров класса А (возгорание твердых веществ) и Б (горение жидких веществ).

2. Порошковые устройства - это универсальные виды применяемых огнетушителей, которые можно смело использовать при тушении почти всех классов пожаров: А, Б, В (возгорание газообразных веществ).

3. Газовые или углекислотные приспособления – это большая группа устройств, имеющих одну общую маркировку «ОУ».

4. Огнетушители типа ОВП – это приборы, которые используются для подавления очагов возгорания материалов, склонных к длительному тлению, например, бумаги, угля, дерева и пластмассы.

5. Огнетушители типа ОВЭ – устройства, созданные для тушения пожаров классов А, Б и В.

В здании находятся огнетушители порошковые ОП-5, которые предназначены для ликвидации пожаров твердых веществ, в основном органического происхождения (класс А); пожаров горючих жидкостей или плавящихся твердых веществ (класс В); пожаров газообразных веществ (класс С), а также пожаров электрооборудования, находящегося под напряжением не более 1000 В (пожар класса Е), при эксплуатации в условиях умеренного климата У, категории 2, тип атмосферы II и углекислотные ОУ-5, которые предназначены для тушения различных веществ, горение которых не может происходить без доступа кислорода.

Схема эвакуации

щелочи. Данные продукты утилизировались в специально отведенную тару, а затем производился термохимический пиролиз отходов.

При проведении экспериментов для квалификационной работы вредных выбросов в атмосферу, почву и водные источники не производилось, чрезвычайные ситуации не наблюдались, существенных воздействий на окружающую среду не производилось.

Для освещения рабочей зоны используются люминесцентные лампы, которые могут повлечь причинение вреда здоровью, жизни рабочих, растениям и окружающей среде. Люминесцентные лампы могут загрязнить атмосферу. Люминесцентные лампы при выходе из строя необходимо упаковать в герметичную тару (целостный картонный пакет, тубус) и отправить на утилизацию в специализированную компанию ООО «НППП «Экотом».

Также использовались листы и картриджи, которые могут загрязнять окружающую среду. Поэтому их нужно утилизировать в специальную компанию «Сибирские ресурсы».

5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях (ЧС)

Существует два типа чрезвычайных ситуаций:

- 1) природная,
- 2) техногенная.

Чрезвычайные ситуации природного характера возникают, как правило, в результате катастроф, стихийных бедствий и других природных явлений, вызванных внешними или внутренними причинами воздействия различных сил природы на биосферу. Внешние воздействия обусловлены влиянием дальнего Космоса (Галактика, Солнечная система), наложением процессов ближнего Космоса (магнитосферы, атмосферы), а также процессами, возникающими непосредственно на поверхности нашей Земли.

Все опасные природные явления можно разделить на пять больших групп в зависимости от механизмов их происхождения:

1. опасные геофизические явления и опасные геологические явления;
2. опасные метеорологические (агрометеорологические) явления;
3. опасные морские гидрологические явления;
4. природные пожары;
5. эндемические паразитарные заболевания.

Возможными ЧС на объекте в данном случае, могут быть сильные морозы и диверсия.

Для Сибири в зимнее время года характерны морозы. Достижение критически низких температур приведет к авариям систем теплоснабжения и жизнеобеспечения, приостановке работы, обморожениям. В случае аварии на тепловых сетях должны быть предусмотрены запасные обогреватели (например, газовые каталитические горелки). Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась. Также сильные морозы могут вызвать аварии на электросетях, водопроводе и отсутствие на дорогах городского транспорта. Во избежание последнего следует оставлять транспорт (автобус) в теплом гараже для развозки людей в случае перебоя в транспортном сообщении. В случае отключения воды необходимо иметь запас воды в герметичной таре на теплом складе в достаточном количестве, а именно 20000-30000 литров, которого должно хватать минимум на сутки для исполнения всех нужд предприятия. Аналогично в энергосистемах должны использоваться автономные источники питания (аккумуляторы, дизельные генераторы) для функционирования жизнедеятельности во время аварий.

Чрезвычайные ситуации, возникающие в результате диверсий, возникают все чаще. Зачастую такие угрозы оказываются ложными. Но случаются взрывы и в действительности.

Для предупреждения вероятности осуществления диверсии предприятие необходимо оборудовать системой видеонаблюдения, круглосуточной охраной, пропускной системой, надежной системой связи, а также исключения распространения информации о системе охраны объекта, расположении

помещений и оборудования в помещениях, системах охраны, сигнализаторах, их местах установки и количестве.

5.6 Перечень нормативно-технической документации, использованной в разделе «СО»

- СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
- СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.
- СН 4557-88 Санитарные нормы ультрафиолетового излучения в производственных помещениях
- ГОСТ 12.4.123-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ)
- СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.
- ГОСТ Р 12.1.019-2009. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
- ГОСТ 12.1.030-81. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление.
- СанПиН 5804-91 Санитарные нормы и правила устройства и эксплуатации лазеров
- ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования.
- ГОСТ 12.2.037-78. Техника пожарная. Требования безопасности.
- СанПиН 2.1.6.1032-01. Гигиенические требования к качеству атмосферного воздуха.
- СНиП 21-01-97. Противопожарные нормы.
- СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение.
- СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.

Заключение

Обзор литературы показал, что данное исследование является актуальным и позволит проводить длительные измерения ЭКГ без необходимости использования геля. Восстановленный оксид графена является передовым 2Д материалом, обладающим отличной проводимостью, химической стабильностью и прочностью.

Как выяснилось, электроды из восстановленного оксида графена остаются стабильными к агрессивным средам, в которых они могут быть использованы. Это значит, что данные электроды могут использоваться для длительного ношения на теле человека. Также электроды хорошо гнутся, что говорит о возможности использования на теле человека при сгибании на небольшие диаметры. Рамановская и ИК спектроскопия показали отсутствие важных изменений в химическом составе поверхности после растворов с разными водородными показателями. Механическая стабильность была доказана помещением образцов в УЗ ванну. Исходя из чего можно сделать вывод о том, что под действием лазера и проплавления поверхности пластика образуется композит пластика и восстановленного оксида графена. Данный факт объясняет водную стабильность электродов.

После проведения тестов на человеке и сравнения результатов ЭКГ биоэлектрода ВОГ и электрода Ag/AgCl стало ясно, что изготовленные нами электроды обладают выгодно отличаются от обычных биоэлектродов. Также это подтверждено рядом преимуществ по сравнению с действующей технологией, включая длительную эксплуатацию и возможность использовать биоэлектроды ВОГ без необходимости использования гелеобразного электролита.

Внедрение в систему восстановленного оксида графена гидрогеля позволит получить гибкие и эластичные электроды и антенны, которые можно

будет использовать как на теле, так и внутри. Исследование влияния плазмы, необходимой для полимеризации гидрогеля и самого гидрогеля на ВОГ показало, что плазма незначительно изменяет проводимость слоя ВОГ. Также была проверена стабильность соединения ВОГ+гидрогель в воде и в агрессивных средах. Сопротивление оказалось стабильным, что говорит о том, что среды не влияют на проводимость, однако есть некоторые изменения в спектрах ИК.

Такой материал как восстановленный оксид графена отлично подходит для медицинских применений, он является дешевым, гибким, отлично проводящим и не требует использования электролитического геля.

Технология лазерного восстановления ОГ обладает не только превосходной стабильностью измерений, но и является недорогой, совместима с гибкой электроникой и крупномасштабным обрабатываемым производством, что стимулирует ее широкое применение в клинических условиях.

За помощь в некоторых экспериментах хочется поблагодарить Мурастова Г., Липовку А., Догадину Е., Черепнева А., Ананьеву А., Бразовского К.

Список публикаций

Ma B. -, Rodriguez Contreras R. -, Bogatova E. G. , Ruban A. S. , Turanov S. B. , Valiev D. T. , Sheremet E. S. Non-invasive monitoring of red beet development // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2019 - Vol. 212. - p. 155-159.

G. Murastov, E. Bogatova, K. Brazovskiy, I. Amin, A. Lipovka, E. Dogadina, A. Cherepnyov, A. Ananyeva, E. Plotnikov, V. Ryabov, E. Sheremet, and R. D. Rodriguez. Flexible and water-stable graphene-based electrodes for long-term use in bioelectronics. (статья подана в редакцию)

Список используемых источников

1. Karilainen, Anna, Thomas Finnberg, Thorsten Uelzen, Klaus Dembowski, and Jörg Müller. 2004. "Mobile Patient Monitoring Based on Impedance-Loaded SAW-Sensors." *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 51 (11): 1464–69.
2. Gruetzmann, Anna, Stefan Hansen, and Jörg Müller. 2007. "Novel Dry Electrodes for ECG Monitoring." *Physiological Measurement* 28 (11): 1375–90.
3. Cheney M, Isaacson D and Newell J 1999 Electrical impedance tomography *SIAM Rev.* 41 85-101 (electronic).
4. Brown B W 2003 Electrical impedance tomography (EIT): a review *J. Med. Eng. Technol.* 27 97-108.
5. HENDERSON, R. P., and WEBSTER, J. G., 1978, An impedance camera for spatially specific measurements of the thorax. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 25, 250–254.
6. BARBER, D. C., BROWN, B. H., and FREESTON, I. L., 1983, Imaging spatial distributions of resistivity using applied potential tomography. *Electronics Letters*, 19, 93–95.
7. BROWN, B. H., 1983, Tissue impedance methods. *Imaging with Non-ionising Radiations* edited by D. F. Jackson (Guilford: Surrey University Press).
8. BARBER, D. C., and BROWN, B. H., 1984, Applied potential tomography. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 17, 723–733.
9. SEAGAR, A. D., BARBER, D. C., and BROWN, B. H., 1987, Electrical impedance imaging. *IEE Proceedings, Part A*, No. 2, pp. 201–210.
10. BROWN, B. H., BARBER, D. C., and TARRASENKO, L.DS), 1987, *Clinical Physics & Physiological Measurement*, 8 (Suppl. A), 180pp (special issue on Electrical Impedance Tomography—applied potential tomography).

11. BROWN, B. H., BARBER, D. C., and JOSSINET, J.DS), 1988, Clinical Physics & Physiological Measurement, 9 (Suppl. A), 147pp (special issue on Electrical Impedance Tomography—applied potential tomography).
12. BROWN, B. H., and BARBER, D. C. (eds), 1992, Clinical Physics & Physiological Measurement, 13 (Suppl. A), 207pp (special issue on Electrical Impedance Tomography).
13. BOONE, K., BARBER, D., and BROWN, B., 1997, Review: imaging with electricity: report of the European Concerted Action on impedance tomography. Journal of Medical Engineering and Technology, 21, 201–232.
14. Пеккер Я.С. и др. Электроимпедансная томография. –Томск:НТЛ, 2004.-192 с.
15. R.D Gatzke The electrode: a measurement systems viewpoint, H.A Miller, D.C Harrison (Eds.), Biomedical electrode technology, Academic Press, New York (1974), pp. 99-116.
16. Yu, Yang, Jie Zhang, and Jing Liu. 2013. “Biomedical Implementation of Liquid Metal Ink as Drawable ECG Electrode and Skin Circuit.” PloS One 8 (3): e58771.
17. Thaker NV (1999) Biopotentials and electrophysiology measurement. In: Webster JG, editor. The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook. Boca Raton: CRC Press, pp. 74-1-9.
18. Searle, A., and L. Kirkup. 2000. “A Direct Comparison of Wet, Dry and Insulating Bioelectric Recording Electrodes.” Physiological Measurement 21 (2): 271–83.
19. Beutler, Bryce David, Robert A. Lee, and Philip R. Cohen. 2016. “Localized Cutaneous Argyria: Report of Two Patients and Literature Review.” Dermatology Online Journal 22 (11).
20. Uter, Wolfgang, Thomas Werfel, Ian R. White, and Jeanne D. Johansen. 2018. “Contact Allergy: A Review of Current Problems from a Clinical Perspective.” International Journal of Environmental Research and Public Health 15 (6).

21. Chlaihawi, Amer Abdulmahdi, Binu Baby Narakathu, Sepehr Emamian, Bradley J. Bazuin, and Massood Z. Atashbar. 2018. "Development of Printed and Flexible Dry ECG Electrodes." *Sensing and Bio-Sensing Research*.
22. Beckmann, L., C. Neuhaus, G. Medrano, N. Jungbecker, M. Walter, T. Gries, and S. Leonhardt. 2010. "Characterization of Textile Electrodes and Conductors Using Standardized Measurement Setups." *Physiological Measurement* 31 (2): 233–47.
23. Xu, Shiwei, Meng Dai, Canhua Xu, Chaoshuang Chen, Mengxing Tang, Xuetao Shi, and Xiuzhen Dong. 2011. "Performance Evaluation of Five Types of Ag/AgCl Bio-Electrodes for Cerebral Electrical Impedance Tomography." *Annals of Biomedical Engineering* 39 (7): 2059–67.
24. Hua, P., E. J. Woo, J. G. Webster, and W. J. Tompkins. 1993. "Using Compound Electrodes in Electrical Impedance Tomography." *IEEE Transactions on Bio-Medical Engineering* 40 (1): 29–34.
25. Zhou, Wei, Rong Song, Xiaoling Pan, Youjian Peng, Xiaoyu Qi, Juehao Peng, K. S. Hui, and K. N. Hui. 2013. "Fabrication and Impedance Measurement of Novel Metal Dry Bioelectrode." *Sensors and Actuators A: Physical*.
26. Pedrosa, P.; Alves, E.; Barradas, N. P.; Martin, N.; Fiedler, P.; Haueisen, J.; Vaz, F.; Fonseca, C. Electrochemical Behaviour of Nanocomposite Agx:TiN Thin Films for Dry Biopotential Electrodes. *Electrochim. Acta* 2014, 125, 48–57.
27. Casson, A. J.; Saunders, R.; Batchelor, J. C. Five Day Attachment ECG Electrodes for Longitudinal Bio-Sensing Using Conformal Tattoo Substrates. *IEEE Sens. J.* 2017, 17 (7), 2205–2214.
28. Kaitainen, Salla, Antti Kutvonen, Mika Suvanto, Tuula T. Pakkanen, Reijo Lappalainen, and Sami Myllymaa. 2014. "Liquid Silicone Rubber (LSR)-Based Dry Bioelectrodes: The Effect of Surface Micropillar Structuring and Silver Coating on Contact Impedance." *Sensors and Actuators A: Physical*.
29. Göpel, Wolfgang, and Peter Heiduschka. 1995. "Interface Analysis in Biosensor Design." *Biosensors and Bioelectronics*. [https://doi.org/10.1016/0956-5663\(95\)99225-a](https://doi.org/10.1016/0956-5663(95)99225-a).

30. Gilmartin, M. A., and J. P. Hart. 1995. "Sensing with Chemically and Biologically Modified Carbon Electrodes. A Review." *The Analyst* 120 (4): 1029–45.
31. Schnupp, R., R. Kühnhold, G. Temmel, E. Burte, and H. Ryssel. 1998. "Thin Carbon Films as Electrodes for Bioelectronic Applications." *Biosensors and Bioelectronics*.
32. Taniselass, S.; Md Arshad, M. K.; Gopinath, S. C. B. Graphene-Based Electrochemical Biosensors for Monitoring Noncommunicable Disease Biomarkers. *Biosensors and Bioelectronics*. 2019, pp 276–292. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.01.047>.
33. Li, W.-C.; Nong, G.-Z.; Lu, A.-H.; Hu, H.-Q. Synthesis of Nanocast Ordered Mesoporous Carbons and Their Application as Electrode Materials for Supercapacitor. *Journal of Porous Materials*. 2011, pp 23–30. <https://doi.org/10.1007/s10934-009-9352-x>.
34. Laurila, T.; Sainio, S.; Caro, M. A. Hybrid Carbon Based Nanomaterials for Electrochemical Detection of Biomolecules. *Progress in Materials Science*. 2017, pp 499–594. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.012>.
35. Yang, X.-Y.; Tian, G.; Jiang, N.; Su, B.-L. Immobilization Technology: A Sustainable Solution for Biofuel Cell Design. *Energy Environ. Sci*. 2012, pp 5540–5563. <https://doi.org/10.1039/c1ee02391h>.
36. Janicek, A.; Gao, N.; Fan, Y.; Liu, H. High Performance Activated Carbon/Carbon Cloth Cathodes for Microbial Fuel Cells. *Fuel Cells*. 2015, pp 855–861. <https://doi.org/10.1002/fuce.201500120>.
37. Zhang, G.-D.; Zhao, Q.-L.; Jiao, Y.; Zhang, J.-N.; Jiang, J.-Q.; Ren, N.; Kim, B. H. Improved Performance of Microbial Fuel Cell Using Combination Biocathode of Graphite Fiber Brush and Graphite Granules. *Journal of Power Sources*. 2011, pp 6036–6041. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.096>.
38. Guo, K.; Qian, K.; Zhang, S.; Kong, J.; Yu, C.; Liu, B. Bio-Electrocatalysis of NADH and Ethanol Based on Graphene Sheets Modified Electrodes. *Talanta* 2011, 85 (2), 1174–1179.

39. Karimi, A.; Othman, A.; Uzunoglu, A.; Stanciu, L.; Andreescu, S. Graphene Based Enzymatic Bioelectrodes and Biofuel Cells. *Nanoscale* 2015, 7 (16), 6909–6923.
40. Li, S.; Cheng, C.; Thomas, A. Carbon-Based Microbial-Fuel-Cell Electrodes: From Conductive Supports to Active Catalysts. *Adv. Mater.* 2017, 29 (8). <https://doi.org/10.1002/adma.201602547>.
41. Paton, K. R.; Varrla, E.; Backes, C.; Smith, R. J.; Khan, U.; O'Neill, A.; Boland, C.; Lotya, M.; Istrate, O. M.; King, P.; et al. Scalable Production of Large Quantities of Defect-Free Few-Layer Graphene by Shear Exfoliation in Liquids. *Nat. Mater.* 2014, 13 (6), 624–630.
42. Al-Hamry, A.; Kang, H.; Sowade, E.; Dzhagan, V.; Rodriguez, R. D.; Müller, C.; Zahn, D. R. T.; Baumann, R. R.; Kanoun, O. Tuning the Reduction and Conductivity of Solution-Processed Graphene Oxide by Intense Pulsed Light. *Carbon* N. Y. 2016, 102, 236–244.
43. Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material. *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3 (5), 270–274.
44. Robinson, J. T.; Keith Perkins, F.; Snow, E. S.; Wei, Z.; Sheehan, P. E. Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors. *Nano Letters*. 2008, pp 3137–3140. <https://doi.org/10.1021/nl8013007>.
45. Kuhnel, D. T.; Rossiter, J. M.; Faul, C. F. J. Laser-Scribed Graphene Oxide Electrodes for Soft Electroactive Devices. *Advanced Materials Technologies*. 2019, p 1800232. <https://doi.org/10.1002/admt.201800232>.
46. Guo, L.; Hao, Y.-W.; Li, P.-L.; Song, J.-F.; Yang, R.-Z.; Fu, X.-Y.; Xie, S.-Y.; Zhao, J.; Zhang, Y.-L. Improved NO Gas Sensing Properties of Graphene Oxide Reduced by Two-Beam-Laser Interference. *Sci. Rep.* 2018, 8 (1), 4918.
47. Yun, Y. J.; Ju, J.; Lee, J. H.; Moon, S.-H.; Park, S.-J.; Kim, Y. H.; Hong, W. G.; Ha, D. H.; Jang, H.; Lee, G. H.; et al. Highly Elastic Graphene-Based Electronics Toward Electronic Skin. *Adv. Funct. Mater.* 2017, 27 (33), 1701513.

48. Janz, George J., and David J. G. Ives. 1968. "SILVER, SILVER CHLORIDE ELECTRODES." *Annals of the New York Academy of Sciences*. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1968.tb20350.x>.
49. W. M. Grill, S. E. Norman and R. V. Bellamkonda, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 2009, 11, 1–24.
50. A. Sridharan, S. D. Rajan and J. Muthuswamy, *J. Neural Eng.*, 2013, 10, 066001.
51. Y. Xie, N. Martini, C. Hassler, R. D. Kirch, T. Stieglitz, A. Seifert and U. G. Hofmann, *Front. Neuroeng.*, 2014, 7, 34.
52. K. Y. Lee and D. J. Mooney, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 1869–1880.
53. A. V. Volkov, K. Wijeratne, E. Mitraka, U. Ail, D. Zhao, K. Tybrandt, J. W. Andreasen, M. Berggren, X. Crispin and I. V. Zozoulenko, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27, 1700329.
54. N. A. Alba, R. J. Sclabassi, M. Sun and X. T. Cui, *IEEE Trans. Neural Syst. Rehabil. Eng.*, 2010, 18, 415–423.
55. K. Nagamine, S. Chihara, H. Kai, H. Kaji and M. Nishizawa, *Sens. Actuators, B*, 2016, 237, 49–53.
56. D. Wirthl, R. Pichler, M. Drack, G. Kettlguber, R. Moser, R. Gerstmayr, F. Hartmann, E. Bradt, R. Kaltseis and C. M. Siket, *Sci. Adv.*, 2017, 3, e1700053.
57. S. Lin, H. Yuk, T. Zhang, G. A. Parada, H. Koo, C. Yu and X. Zhao, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 4497–4505.
58. S. H. Kim, S. Jung, I. S. Yoon, C. Lee, Y. Oh and J. M. Hong, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1800109.
59. K. C. Spencer, J. C. Sy, K. B. Ramadi, A. M. Graybiel, R. Langer and M. J. Cima, *Sci. Rep.*, 2017, 7, 1952.
60. Y. Lu, D. Wang, T. Li, X. Zhao, Y. Cao, H. Yang and Y. Y. Duan, *Biomaterials*, 2009, 30, 4143–4151.
61. E. Azemi, C. F. Lagenaur and X. T. Cui, *Biomaterials*, 2011, 32, 681–692.
62. K. Y. Lee and D. J. Mooney, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 1869–1880.

63. A. Subramanian, U. M. Krishnan and S. Sethuraman, *J. Biomed. Sci.*, 2009, 16, 108.
64. E. Purcell, J. Seymour, S. Yandamuri and D. Kipke, *J. Neural Eng.*, 2009, 6, 026005.
65. S. Sommakia, J. Gaire, J. L. Rickus and K. J. Otto, *Front. Neuroeng.*, 2014, 7, 33.
66. H. Li, A. Erbas-, J. Zwanikken and M. Olvera de la Cruz, *Macromolecules*, 2016, 49, 9239–9246.
67. C. Keplinger, J.-Y. Sun, C. C. Foo, P. Rothmund, G. M. Whitesides and Z. Suo, *Science*, 2013, 341, 984–987.
68. H. R. Lee, C. C. Kim and J. Y. Sun, *Adv. Mater.*, 2018, 1704403.
69. C. Yang and Z. Suo, *Nat. Rev. Mater.*, 2018, 3, 125–142.
70. J. Y. Sun, C. Keplinger, G. M. Whitesides and Z. Suo, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 7608–7614.
71. C. Yang and Z. Suo, *Nat. Rev. Mater.*, 2018, 3, 125–142.
72. S. Zhao, P. Tseng, J. Grasman, Y. Wang, W. Li, B. Napier, B. Yavuz, Y. Chen, L. Howell and J. Rincon, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1800598.
73. H. Li, A. Erbas-, J. Zwanikken and M. Olvera de la Cruz, *Macromolecules*, 2016, 49, 9239–9246.
74. J. Lee, H. Kwon, J. Seo, S. Shin, J. H. Koo, C. Pang, S. Son, J. H. Kim, Y. H. Jang and D. E. Kim, *Adv. Mater.*, 2015, 27, 2433–2439.
75. S. R. Shin, S. M. Jung, M. Zalabany, K. Kim, P. Zorlutuna, S. b. Kim, M. Nikkhah, M. Khabiry, M. Azize and J. Kong, *ACS Nano*, 2013, 7, 2369–2380.
76. L. Wang, J. Jiang, W. Hua, A. Darabi, X. Song, C. Song, W. Zhong, M. M. Xing and X. Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26, 4293–4305.
77. M. Hussain, M. Kabir and A. Sood, *Curr. Sci.*, 2009, 96, 00113891.
78. S. Inal, G. G. Malliaras and J. Rivnay, *Nat. Commun.*, 2017, 8, 1767.
79. E. Stavriniidou, P. Leleux, H. Rajaona, D. Khodagholy, J. Rivnay, M. Lindau, S. Sanaur and G. G. Malliaras, *Adv. Mater.*, 2013, 25, 4488–4493.

80. M. R. Abidian, K. A. Ludwig, T. C. Marzullo, D. C. Martin and D. R. Kipke, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 3764–3770.
81. M. R. Abidian, D. H. Kim and D. C. Martin, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 405–409.
82. X. Liu, Z. Yue, M. J. Higgins and G. G. Wallace, *Biomaterials*, 2011, 32, 7309–7317.
83. R. T. Richardson, A. K. Wise, B. C. Thompson, B. O. Flynn, P. J. Atkinson, N. J. Fretwell, J. B. Fallon, G. G. Wallace, R. K. Shepherd and G. M. Clark, *Biomaterials*, 2009, 30, 2614–2624
84. P. M. George, D. A. LaVan, J. A. Burdick, C. Y. Chen, E. Liang and R. Langer, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 577–581.
85. J. Stejskal, *Chem. Pap.*, 2017, 71, 269–291.

Приложение II
(справочное)

Bioelectrodes

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1ДМ8М	Богатова Елена Геннадьевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор ИШФВП	Шеремет Евгения Сергеевна	Ph.D.		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
старший преподаватель	Пичугова Инна Леонидовна			

1 Literature review

1.1 Bioelectrodes

The rapid development of medical technologies in the past has led to significant improvements in the treatment of patients. Partly due to technological advances, life expectancy has changed from 72 to 80 years in the past 20 years and continues to increase. At the same time, health care costs have increased due to new more expensive treatments. The task of engineers, together with doctors, is to develop new or improve old methods of preventive treatment and reduce the cost of instrumentation, as well as their use and maintenance. In particular, Microsystem technologies offer many ways to create miniature and innovative medical systems that are superior to standard technologies in terms of material costs and reliability. In addition, miniaturization of such systems can significantly improve patient comfort [1].

Cardiovascular diseases are the leading cause of death in the population aged 44-64 years old and the second most common cause of death in people aged 24-44 years old. For example, in Germany, about 300,000 people suffer from a heart attack every year. Early diagnosis and warning of the patient will allow for appropriate treatment and preventive actions that will prevent serious and unexpected complications. It is possible to reduce the number of heart attacks significantly by long-term monitoring of people at risk. Long-term electrocardiogram (ECG) recording is a standard procedure in modern cardiology, but mainly due to the limited performance of the electrodes of currently available systems, monitoring is limited to just a few days, even if a longer recording time is of clinical interest [2].

Electronic actions in the nervous system are the main components of our daily life, from routine muscle control to complex thought processes such as memory and thinking. Most existing and developing bioelectronic devices are various forms of electrodes interacting with biological tissues [3, 4].

Electrodes available in a wide range of shapes and sizes have an advantage, as they contribute to developments in modern electronics [4-6]. Based on these electrodes, numerous wearable and implantable electronic devices have recently been

developed to record and transfer various bioelectronic signals in parts of the body, such as the skin [7, 8], brain [9], spinal cord [10], and heart [11]. In particular, various wearable epidermal bioelectronic devices have been commercialized and are regularly used for various clinical purposes [12]. Miniature implantable devices have led to breakthroughs in the treatment of neurological disorders, such as deep brain stimulation probes for Parkinson's disease [13], essential tremors [14], and neural interfaces for robotic prosthetics.

The design of the electrode is not as simple and clear as it is often assumed, and all electrode designs have different performance. Therefore, it is not just necessary to choose an electrode with the most conductive metal plate, which, unfortunately, was and remains in many designs. It may seem that electronic systems are developed first, and the electrode design is created at the last moment. For example, if a physician needs to diagnose the heart condition of the patient correctly, it is necessary for the measured biosignal to be clear, undistorted and free of artifacts. Unfortunately, monitoring bioelectrodes, if they are selected incorrectly, creates significant problems that make biosignal analysis difficult, if not impossible. In the same way, stimulating electrodes should be selected properly; they should provide therapeutic effects without causing harm to the patient. Therefore, first of all, it is important that the electrode reads information as reliably as possible and does not cause harm to the human body.

Current or charge is carried by ions inside the patient's body and electrons in the electronic device itself and in its outputs. The "charge transfer" mechanism between the current / charge carriers takes place at the electrode-patient interface and is of great importance in designing the optimal electrode. Both the electrode-electrolyte interface and the skin under the electrode create potentials and resistances that can distort the measured biosignal or affect the electrotherapeutic procedure negatively [15].

Bioelectrodes are embedded in medicine deeply everywhere. They are widely used, for example, in diagnostics (electrocardiography (ECG), electroencephalography (EEG) and skin conduction), therapy (pacing, defibrillation

and non-invasive iontophoresis injection) and body quality determination. Bioelectrodes are also an important component in chemical sensors, including pH meters.

Electrocardiography (ECG) is one of the most commonly used methods in modern clinics and biomedical applications, which registers the electrical activity of the heart over time and provides important diagnostic information [16]. An electrocardiogram reflects the electrical activity of the heart, which is an important physiological parameter for both clinical diagnosis and health monitoring. To detect a weak ECG signal non-invasively, the electrode is usually attached to the skin of the limbs and chest for better measurement.

There are various ECG electrodes based on different materials and having different shapes, such as flat metal electrodes, suction electrodes, and disposable push-button electrodes, etc. However, these conventional electrodes can face problems such as insufficient efficiency of connection to the skin, inconvenient contact, complexity of manufacturing, and high cost. Flat metal electrodes are rigid plates that clamp the limbs, and suction electrodes are small vacuumed cups that stick tightly to the skin. Both types of electrodes are commonly used on ECG machines in clinics and hospitals. They usually do not adhere well to the skin and have a high noise level, which must be overcome with an electrolytic gel. Also, these electrodes can cause discomfort and even harm the human body due to their mechanically rigid fixation. Disposable push-button electrodes are mainly used in portable ECG monitoring devices with electrolytic gel to improve conductivity and they are made on the basis of Ag/AgCl to achieve better performance [17]. However, the structure of button electrodes is quite complex, including electrolytic gel, Ag/AgCl disc, steel button cap, adhesive tape, sealing plastic and paper caps, which makes them more expensive, especially when you consider that silver is a noble metal. Also, the sticky part can sometimes pull out the hair, causing pain and even inflammation in the hair bulb.

Standard commercial biopotential electrodes for measuring bioelectric signal are made of Ag / AgCl (wet electrodes), they usually use an electrolytic gel to form a

conductive interface between the skin and the electrode. However, such devices have some disadvantages: the need to prepare the skin before the procedure, the use of gel, and the inability to monitor it for a long time [18].

It has a limited service life because dehydration creates noise and artifacts. Prolonged exposure to silver-containing products can lead to localized local argyria (blue skin staining due to accumulation of silver sulfides) [19], and the adhesive layer that attaches the electrode to the skin can cause allergic reactions [20].

The gel used in bioelectrodes reduces the electrical resistance of the epidermis, making its dry outer layer ion-conducting. The gel can also cause an allergic reaction, bacterial growth, and skin irritation. The skin under the adhesive layer can sweat, which leads to surface degradation, which impairs signal detection and recording of results [18]. Wearable electronic sensors and devices require long-term use, for which gels are not suitable. These disadvantages prevent classic Ag/AgCl electrodes from being used for further development of biocompatible wearable electronics [21].

To solve these problems, many scientists have proposed alternative electrodes that do not require the use of an electrolytic gel, called "dry electrodes" [22-24].

As for the electrode materials, metal, silicon/silicon dioxide, polymer and glass are considered good substrate materials for making dry bioelectrode. In particular, metal materials have good mechanical and physical properties, excellent manufacturing stability, and show that they are well suited for mass production of electrodes.

Until now, researchers have paid more attention to comparing different electrodes and evaluating their effectiveness. However, previous publications reported a limited number of research works on the development and manufacture of new dry bioelectrodes [18, 25, 26]. One group developed a variety of composite electrodes with a large output electrode and a small internal electrode to reduce the voltage drop by minimizing the contact resistance of the shell electrode [27]. These developed electrodes and their manufacturing methods have made a certain contribution to

improving the characteristics of the electrodes, but they still have such disadvantages as high cost and low efficiency.

One of the studies [16] described for the first time a method for applying GA-based liquid metal inks for manufacturing ECG electrodes. This material has unique advantages both in compatibility with the liquid phase and in high electrical conductivity, which provides flexible ways to create electrical circuits on the surface of the skin and involves replacing conventional rigid printed circuit boards. This work performed the first experiments to demonstrate ECG measurement based on liquid metal printed on the surface of the body. And the installation of the chain on the skin also successfully confirmed the compatibility of this electrode and a good attachment. As a natural conductor, liquid metal ink has unique multi-faceted properties such as electrical conductivity, wettability, printability, and safety.

One of the papers [18] describes a quantitative comparison of three types of bioelectrodes (wet, dry, and insulating) based on experiments involving measurement of electrode resistance, static interference, and motion artifacts caused by various causes. Data was recorded simultaneously and in the same physical environment for all types of electrodes. The results show that in many situations, the performance of dry and insulating electrodes compares favorably with wet electrodes. The effect of non-stationary electric fields on dry and insulating electrodes was compared with wet ones. It was noted that interference on dry and insulating electrodes was 40 dB and 34 dB less than interference on wet ones. Similarly, the effect of the motion artifact on dry and insulating electrodes was compared with wet ones. Artifact levels for dry and insulating electrodes were significantly higher than for wet ones at the beginning of the tests. By the end of the experiments, the artifact levels for the dry and insulating types were lower than for the wet electrodes, on average by 8.2 dB and 6.8 dB, respectively. From this study, it can be noted that dry electrodes have a huge number of advantages over the wet ones.

The advantage of dry bioelectrodes over the wet ones is obvious. Compared to wet bioelectrodes, the dry ones allow measurements without the need for gel or special pre-treatment of the skin. This has advantages for smaller impedance changes,

lower noise levels, and better stability [18, 28]. There are various dry bioelectrodes, such as Ag: tin nanocomposite, where tin is a biocompatible and electrically conductive ceramic with excellent chemical stability and mechanical properties [29]; dry silver bioelectrodes, such as electrically conductive foam coated with a layer of silver; and flexible printed electrodes made of silver ink [30]. Another alternative to Ag/AgCl electrodes are new microstructured dry bioelectrodes based on conductive liquid silicone rubber and capacitive bioelectrodes made on silicone with thermally grown silicon dioxide as the dielectric layer. These electrodes have significantly lower contact resistance, which ensures high quality recording of biopotentials [2, 18, 28, 31]. However, the limitation of dry electrodes is the neomic contact interface, which makes them work as a capacitor when they contact with the skin. In addition, dry electrodes require special measures for the removal of the DC polarization. Although they are very stable for a couple of hours, after some time polarizing effects begin to appear, and the electrode / skin interface becomes very sensitive to almost all possible interference.

1.2 Carbon materials and graphene oxide

Bioelectronic devices consist of two main components: biomolecules with special functionality and integrated circuits that are connected to biomaterials using electrodes. The properties of the skin / electrode interface determine the quality of the bioelectronic device. Therefore, the surface conditions, structure and composition of solid electrodes must meet the requirements of the device.

In the case of bioelectronics development, it is important to implement fast charge transfer with low losses. Other electrode applications, such as chemical sensors, require long-term stability and chemical inertia against aggressive media.

Potential materials for manufacturing electrodes are precious metals such as Nickel, gold and platinum, as well as two carbon modifications – graphite and glass carbon, which are widely used in chemical analysis [32, 33]. Most of the materials of the electrodes show an extreme surge. Therefore, conventional metal electrodes

cannot be used. Electrochemical studies of these and other enzymatic molecules have shown that carbon is suitable as the electrode material [34].

In addition, carbon materials are widely used as bioelectrodes due to their chemical and physical properties [35]. Carbon-based materials are easy to process, inexpensive, available in various forms (powders, composites, fibers, etc.), have high strength, good mechanical resistance and high electrical and thermal conductivity. They have relatively passive electrochemistry, the ability to control porosity depending on the activation method, and also have electrocatalytically active sites for various redox reactions. These tunable physical and chemical properties are controlled depending on the synthesis method. It is also possible to monitor the surface electrode renewal process to prevent passivation. In addition, carbon materials can have a high surface area [36]. These unique properties make carbon electrodes suitable for chemical and biological applications [36-40]. However, the limitation of these materials is that bulk carbon electrodes are brittle, lacking flexibility for biological applications. Nevertheless, a number of carbon-based bioelectrodes have recently been developed.

For example, ethanol based on graphene sheets of modified electrodes [41], graphene based on enzymatic bioelectrodes [41, 42]. All these electrodes show excellent chemical stability and data reproducibility. Another key advantage of carbon materials is the unique properties of their allotropic forms, such as graphene [41-43]. Compared to other types of nanomaterials, such as carbon nanotubes and metal nanoparticles, graphene provides a much higher surface area and higher electrocatalytic activity [41].

Thin-film diamond-like carbon (DLC) electrodes were manufactured by radio frequency magnetron sputtering on silicon, silicon oxide, and platinum substrates. The dependence of physical and electrochemical properties on the process parameters, such as temperature, pressure and power, is studied. The properties of the developed electrodes were compared with the properties of conventional glass-carbon electrodes. The applicability of DLC electrodes for electrochemical research and bioelectronic applications was demonstrated.

One of the carbon nanomaterials is graphene, which is formed by a layer of carbon atoms, with a thickness equal to one atom. There are several ways to produce graphene, starting from mechanical peeling of graphite with adhesive tape [44]. However, for large-scale processing, graphene is not suitable, especially for solution processing technologies, since graphene aggregates in aqueous solutions due to its hydrophobic nature. In addition to the lack of water solubility, graphene integration is associated with high costs. Thus, graphene oxide (OG) appeared as a water-dispersible and inexpensive graphene nanomaterial that can be returned to graphite form by chemical, thermal, or photonic reduction [45]. This reduction process turns the insulator into an electrically conductive graphene-like material known as reduced graphene oxide (VOC) with high potential in electronics and sensor applications [46, 47]. However, thermal and chemical recovery has limitations, such as high levels of toxicity, risk of explosions, and high energy and time costs.

Photonic laser restoration does not have these problems, but also offers large-scale manufacturing capabilities. This study, first conducted by the Kaner group, showed huge potential as a key technology for flexible electronics [48-49]. Surprisingly, despite these promising reports about the use of VOG, laser-reduced OG as a bioelectrode has not yet been introduced. Reduced graphene oxide demonstrates very good biocompatibility, low processing cost, and excellent chemical and mechanical stability, which are important not only for long-term use, but also for the implementation of strong flexible electrodes [50]. In addition, VOG provides an increased density of functional groups compared to graphene, which facilitates the immobilization of biomolecules and high control over surface properties.

1.3 Hydrogels

Implanted electrodes are usually made of inert or noble materials that do not react with the surrounding tissues. Unfortunately, as a consequence, they tend to generate large interface resistances and unstable potentials. Implanted biosignal monitoring electrodes, in particular, require stable potentials and low interface

resistances to minimize biosignal distortion and artifact problems. External electrodes for biosignal monitoring can generally use highly efficient inorganic materials such as Ag/AgCl without fear of biocompatibility problems [51].

However, they must solve an additional and very important problem of the skin with its significant resistance and unstable potential. Along with the desired biosignal, the difference between the two contact potentials is amplified. If the contact potentials were identical (which is highly unlikely), they would compensate for each other by using a differential amplifier. If the difference between potentials was very large (several hundred mV), the amplifier would not be able to cope and would be saturated. If the difference between the contact potentials is small and stable, this difference will be amplified along with the biosignal, and the biosignal will be displayed offset up or down on the oscilloscope screen, which is usually not a serious problem, since the additional voltage bias can be easily removed.

However, a significant problem is that contact potentials fluctuate over time. Consequently, the biosignal baseline is no longer constant, which leads to a problem called baseline drift, which makes it difficult to analyze some of the key features of the biosignal. Drift filtering is often not suitable for solving the problem, since filtering often also removes key components of the biosignal.

A large difference between contact resistances can cause signal attenuation, filtering, distortion, and interference in biosignal monitoring. If the contact resistances are significant compared to the input impedance of the amplifier, they can cause the signal to weaken as a result of the voltage divider effect. Signal attenuation is not a big problem; after all, the amplifier will be used to amplify the signal by about 1000 times (in the case of an ECG). However, there is a significant problem because the contact resistance changes with frequency. The frequency dependence of the contact resistance is a consequence of the presence of parallel capacitances at the electrode-electrolyte interface or on the skin under the electrode. At very high frequencies, the contact resistances are very small, and therefore there is no attenuation of the high-frequency parts of the biosignal. At low frequencies, the contact resistances can be very large, and therefore there may be significant attenuation of the low-frequency

components of the biosignal. The overall signal is not only weakened, but also distorted, and its low-frequency components are selectively reduced. The current measuring system acts as a high-pass filter, and the signal is differentiated.

Although the resistance and potential of the interface are generally less critical for implanted stimulatory electrodes, many such electrodes (such as implanted stimulation electrodes) are used for monitoring biosignals, as well as for delivering the necessary stimulatory impulses. Even in the case of a stimulating electrode, a low interface resistance is required to minimize energy loss and extend the life of the power supply. Thus, various methods are used to effectively reduce the large interface resistances of noble or inert materials used for their biocompatibility.

Despite the significant advances of the past few decades, the internal differences between biological tissues and artificial electronics suggest huge challenges in the choice of materials and production of next-generation bioelectronics. For example, the human body consists of a wide range of soft and water-containing tissues and organs. In contrast, almost all commercially available electrodes include hard and dry electronic components such as silicon and metals [52-54].

Central and peripheral nervous systems continuously generate and receive electrical and biochemical signals through complex networks of neural cells. The constantly evolving microenvironment due to the diffusive and convective exchange of mobile ionic and biochemical particles in water-rich tissues highlights the differences between biological and electronic systems. Together with mechanical and compositional differences, these discrepancies between biology and electronics point to major obstacles to the convergence of the two spheres.

Hydrogels, cross-linked polymer systems impregnated with water, have been widely studied in tissue engineering and biomedicine because of their similarity to biological tissues [55]. The soft and flexible nature of hydrogels minimizes mechanical impact on biological tissues, and the high water content of hydrogels provides a moist and ion-rich physiological environment. In addition, the amazing flexibility in the study of their electrical, mechanical and biological properties makes hydrogels a unique binding material with biological materials. Due to these

exceptional advantages, hydrogels have recently attracted more attention in bioelectronics, which is a big step in the development of seamless systems between electronics and biological materials.

The volume of bioelectronic devices and applications that use hydrogels to achieve improved interaction with the human body is rapidly increasing. The simple combination of adding hydrogels to existing devices often leads to imperfect performance and difficulties in the development stage. Future innovations in hydrogel bioelectronics require using the unique advantages of hydrogels based on a fundamental understanding of the interaction of tissue with electrodes to rationally guide the study of various properties and design parameters. Advances in hydrogel bioelectronics are developing hand in hand with breakthroughs in material development, benefiting each other.

Unlike other dry electrode materials, hydrogels enriched with water and ions can offer unconventional but improved stimulation/recording characteristics due to the combined use of electronic and ion activity [56]. Although hydrogels consist of a wide range of chemical materials, hydrogels in bioelectronics find four main implementation options: hydrogel coatings and encapsulations, ion-conducting hydrogels, conducting nanocomposite hydrogels, and conducting polymer hydrogels.

Hydrogel coatings and encapsulations

The easiest way of implementation of hydrogels in bioelectronics is the application of a coating and sealing of existing bio electronic devices using hydrogels. Despite the simplicity of implementation, recent advances in hydrogel coatings and encapsulation demonstrate a promising pathway to mitigate adverse biomechanical interactions between existing electrodes and biological tissues.

Hydrogel coatings are widely used in commercially available electrodes for epidermal stimulation and signal recording. The interfacial resistance of the skin-electrode border depends significantly on various factors, including conformal contact with the skin and the degree of hydration of the epidermis. The dehydrated epidermis acts as a barrier to ion currents and increases interfacial resistance [57]. Soft, adhesive and wet hydrogel coatings are particularly suitable for providing conformal contact

and water-filled epidermis, and they are therefore well suited for various forms of EEG, EMG, ECG and TENS electrodes. More recent advances in epidermal bioelectronic devices also benefit from hydrogel coatings as a unique connection to the skin, including long-term conformal EMG sensors [58], electronic shells [59-60], and flexible wearable devices [61].

In more invasive applications, hydrogel coatings with appropriate mechanical properties can improve the biocompatibility of neural implants by reducing neuroinflammatory responses. Soft poly (ethylene glycol) [62] and poly (vinyl alcohol) [63] hydrogel coatings applied to harder implants (such as glass, silicon, and PDMS) effectively reduce glial scarring and nerve cell loss by minimizing induced field stresses during brain micro-movements. Along with the mechanical properties of such tissues, the ability of hydrogels to provide biofunctional interface further contributes to the use of hydrogel coatings and encapsulations. Neural adhesion molecules incorporated in hydrogel coatings can significantly reduce the degree of astrogliosis and the loss of neuronal bodies around neural implants [64]. The fact that hydrogels are filled with water also makes it possible to control the delivery of biofunctional substances. Hydrogel coatings and encapsulations are designed to deliver anti-inflammatory drugs to the surrounding nerve tissues, which significantly facilitate neuroinflammatory reactions in the case of long-term implantation into the body.

In addition to improvements in biocompatibility, hydrogel coatings and encapsulations are used to provide better attachment and integration between implanted electrodes and surrounding tissues [65-66]. Coatings and encapsulations can serve as tissue scaffolds that promote tissue adhesion, proliferation, and growth by providing biointegrated interfaces between implanted devices and tissues [67]. Combined with improved biocompatibility, such biomechanical interfaces using hydrogel coatings and encapsulations can significantly improve performance for bioelectronic applications, giving long-term stability to the interfacial resistance [68].

Ion-conducting hydrogels

In contrast to conventional dry engineering materials, high water content and nano- or microporous hydrogel architecture allow ionic conductivity by dissolved mobile ionic components (for example, salt ions) similar to electrolytic tissue media [69]. However, hydrogels are elastic solids whose mechanical properties are derived from cross-linked polymer meshes, distinguishing them from liquid-phase electrolytes [70]. This unique combination of ionic conductivity and soft-elastic nature, along with other advantageous properties such as optical transparency, makes ion-conducting hydrogels a promising material for various bioelectronic applications [71]. The resulting ion-conducting hydrogels can exhibit high extensibility (410 times the original length) [72].

Although these ion-conducting hydrogels have good electrical and mechanical properties, they have mainly been used in non-invasive bioelectronic applications such as wearable devices [73] and epidermal electrodes [74].

Hydrogels are able to exchange solutes, such as ions, with surrounding tissue media through diffusion. Consequently, high ionic concentrations in ion-conducting hydrogels can potentially cause biocompatibility problems, as well as unstable bioelectronic characteristics in invasive bioelectronic applications (for example, in implantable devices). Recently, another type of ion-conducting hydrogels with improved stability in physiological environments has been developed, based on phase separation between polyethylene glycol hydrogels and aqueous salt solutions [75].

Conducting nanocomposite hydrogels

Hydrogels can pass ion currents through dissolved ions in water, but usually act as electronic insulators (that is, without electron flow). Consequently, the electrical properties of hydrogels under physiologically appropriate conditions are basically similar to those of tissue media and are significantly inferior to conventional electronic conductors (for example, metals) [76]. Consequently, the presence of hydrogels at the tissue-electrode interface can potentially compromise electrical characteristics, despite extended biomechanical interactions. Because of this limitation, hydrogel coatings and encapsulations usually serve as biomechanical

amplifiers, while bioelectronic stimulation and signal recording are still based on conventional electrodes.

One possible way to improve the electrical properties of hydrogels is to include electronic conductivity on top of their ionic conductivity. Hydrogels are nano- or microporous three-dimensional polymer networks impregnated with water, and this internal porous architecture provides enough space to form composites with a wide range of materials. In recent years, several types of electron-conducting nanomaterials, including metal nanoparticles and nanowires, carbon nanotubes, and graphene, have been combined with a hydrogel matrix to produce electron conductivity [77-79]. By integrating these conductive nanomaterials into the hydrogel matrix, the resulting hydrogel composites can have both ionic and electronic conductivity, while retaining the unique biomechanical advantages of hydrogels.

Conducting polymer hydrogels

The composite formation between hydrogels and conducting nanomaterials provides a simple and effective direction for introducing electronic conductivity, but has several limitations. In some nanomaterials, such as carbon nanotubes, it has been found that they are potentially cytotoxic due to their adverse mechanical interactions with the cell membrane [80].

Conducting polymers offer several unique advantages for hydrogel bioelectronics. Unlike metal or carbon nanomaterials, the polymer's own electronic conductivity at the chain level provides exceptional flexibility and compatibility when used with other polymer systems, such as hydrogels. The organic and polymer nature of conducting polymers provides quick access to rich and well-established tool sets for chemical modification. Some conductive polymers are hygroscopic or swell in water and often take the form of a hydrogel in a humid environment. High water content in bulk conducting polymers can provide soft mechanical properties, as well as high ionic conductivity along with their inherent electronic conductivity [81-82].

Due to a unique combination of favorable chemical, mechanical, and electrical properties, conductive polymer hydrogels have already found wide application in a number of applications, such as neural implants, implantable sensors, prosthetics, and

controlled drug delivery [83-88]. Conductive polymers can take a wide range of forms, including polymerizable aromatic monomers, long-chain polymers, and the choice of suitable forms strongly affects the development of conductive polymer hydrogels. Conducting polymer hydrogels are most often obtained by forming composites at the molecular level or interpenetrating networks between conducting polymers and non-conducting hydrogel matrices. Recently, pure conducting polymer hydrogels have been developed (i.e., hydrogels produced only with conducting polymers without non-conducting hydrogel matrices) to further improve electrical properties.

Based on the analysis of the advantages of materials and methods of development, it becomes clear that it is advisable to develop and conduct research on bioelectrodes based on reduced graphene oxide and create antennas by connecting the conducting part of the RGO and hydrogel. This work will allow us to develop dry electrodes capable of long-term ECG monitoring, and hydrogel will help create a flexible matrix for convenient fixation on the skin or implantation inside a living organism.